

Г. М. ФРОЛОВ, М. А. ШАБУРОВ

ПРОИЗВОДСТВО УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Издание третье, переработанное

894154

ВОЛОГОДСКАЯ
областная б-ка
им. Н. В. Бабушкина

Москва

Издательство „Лесная промышленность“

1978



677.58

Ф 91

УДК 661.731

Производство уксусной кислоты. Изд. 3-е, переработанное. Фролов Г.М., Шабуров М.А. М., Лесная промышленность, 1978. 240 с

В книге изложены промышленные методы получения уксусной кислоты – лесохимические, синтетические и биохимические. В отдельном разделе, посвященном ректификации и очистке уксусной кислоты, описано получение чистых концентрированных продуктов, а также продуктов, пригодных к использованию в пищевой и фармацевтической промышленности.

Даны сведения о физических и химических свойствах уксусной кислоты, о ее важнейших производных, а также о свойствах ее ближайших гомологов. Приведены необходимые сведения об исходных материалах и полупродуктах.

Книга предназначена для квалифицированных рабочих соответствующих производств, может быть полезна учащимся средних учебных заведений данного профиля.

Табл. 19, ил. 22, библиогр. – 48 назв.

431115

Ф 31414 - 116 86-78 © Издательство "Лесная
037(01) - 78 промышленность", 1978

ПРЕДИСЛОВИЕ

Из кислот жирного ряда уксусная кислота имеет огромное техническое значение, широко используется в различных отраслях промышленности, и ее производство увеличивается во всех странах.

Развитие этого производства неотделимо от технического прогресса. Постоянно растущая потребность в уксусной кислоте вызывает совершенствование техники и технологии существующих методов и возникновение новых, обладающих более высокими технико-экономическими показателями. Появилась необходимость более подробно осветить наряду с лесохимическими методами и синтетические методы получения уксусной кислоты.

Наиболее подробно в книге описаны экстракционные методы получения кислоты из дистиллята термического разложения древесины, а из синтетических — синтез уксусной кислоты из ацетилена. Этот метод изучен, освоен и наиболее распространен. Достаточно подробно описан также синтез уксусной кислоты из этилена. Значительное место отведено уксусному альдегиду (ацетальдегиду). Однако последний рассматривается только как промежуточный продукт, в связи с необходимостью классифицировать синтетические методы получения уксусной кислоты по сырьевому признаку.

В данном издании книги приведены подробные сведения об исходных материалах и полупродуктах, применяемых для производства уксусной кислоты, содер-

жится обширный цифровой материал, который дает возможность использовать книгу при технологических расчетах.

По сравнению со вторым изданием книги "Уксусная кислота, ее производство и ректификация", вышедшей в 1963 г. здесь освещены новые стороны лесохимических и синтетических методов получения уксусной кислоты. В книгу включены сведения о химических свойствах уксусной кислоты с краткой характеристикой ее важнейших производных, а также о свойствах сопутствующих гомологов.

Наибольший удельный вес в книге имеют лесохимические методы получения кислоты, изложенные в главе 2. В переработке этой главы принял участие М.А. Шабуров (ст. научный сотрудник ЦНИЛХИ). Им же написан раздел об экстракции сырой (неперегнанной) жижки, а также описан процесс переработки "черной" кислоты с выделением товарных продуктов.

Глава 1. СВОЙСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

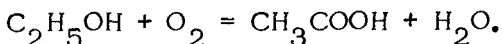
Физические свойства уксусной кислоты

В последние годы производство уксусной кислоты в Советском Союзе развивалось высокими темпами, так как этот продукт имеет исключительное значение для производства искусственного волокна и дальнейшего развития промышленности органического синтеза.

На рис. 1 приведена схема применения уксусной кислоты.

Уксусная кислота CH_3COOH принадлежит к гомологическому ряду жирных (алифатических) кислот, являясь одним из простейших членов и важнейшим представителем этого ряда.

В природе уксусная кислота находится в свободном состоянии в организмах животных (пот, моча, желчь), в растениях и в некоторых минеральных водах. Ее можно найти также в среде, благоприятной для гниения и брожения (в гуано, торфяной воде и т.д.), где она появляется в результате окисления воздухом этилового спирта, образуящегося при брожении:



Уксусная кислота находится также в отходящих водах при промывке шерсти, а также в водной части

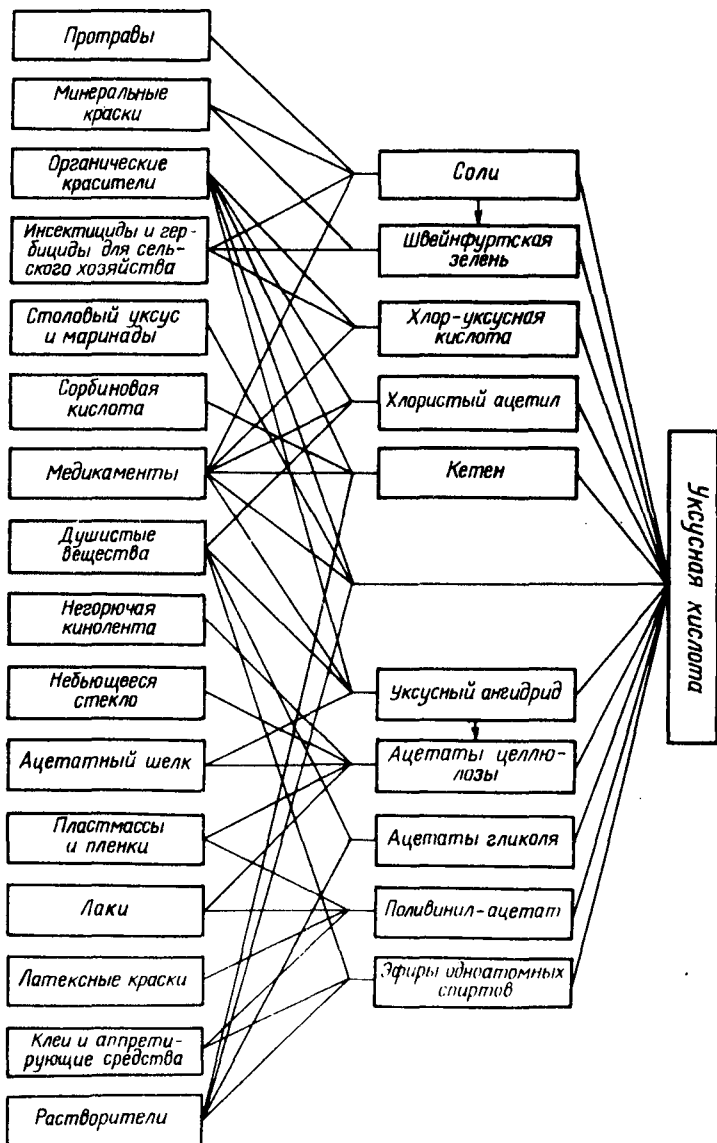


Рис. 1. Схема применения уксусной кислоты

дистиллята, образуемого при разгонке с водяным паром многих растительных эфирных масел.

В чистом виде уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость плотностью $1,04923 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), способную поглощать влагу из воздуха. При $16,63^\circ\text{C}$ она застывает в бесцветные кристаллы плотностью $1,105 \text{ г/см}^3$. При застывании происходит уменьшение объема на $4,7\%$ (соответственно при плавлении объем увеличивается на $5,0\%$).

Переохлажденная уксусная кислота при взбалтывании или при внесении затравки моментально застывает. При температуре около 40°C уксусная кислота легко воспламеняется.

Уксусная кислота обладает резким запахом, приятным кислым вкусом, но разрушительно действует на кожу, вызывая ожоги. С водой, спиртом, эфиром, ацетоном, хлороформом, дихлорэтаном и со многими другими растворителями уксусная кислота смешивается во всех отношениях и сама является хорошим растворителем для большого числа органических соединений. В частности, ледяная уксусная кислота хорошо растворяет целлулоид и нитраты целлюлозы (другие кислоты жирного ряда не обладают этой способностью).

При нагревании уксусная кислота растворяет небольшое количество фосфора и значительное количество серы. В ней растворяются также газообразные галлоидоводороды (HCl , HBr , HF), а также SO_2 и другие неорганические вещества.

Ниже приведены важнейшие физические константы уксусной кислоты:

Молекулярная масса	60,052
Плотность при 20°C	$1,04923 \text{ г/см}^3$
Температура плавления	$16,63^\circ\text{C}$
Удельная теплота плавления	$195,7 \text{ кДж/кг}$
Удельная теплоемкость жидкости (при 20°C).	$2,04 \text{ кДж/кг}$
Удельная теплоемкость паров при постоянном давлении.	$6,45 \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$

Температура кипения (при давлении 0,1013 МПа)	118,5°С
Удельная теплота парообразования (теплота испарения) при 20°С	365 кДж/кг
Удельная теплота парообразования при температуре кипения	406 кДж/кг
Коэффициент объемного расширения жидкости (средний между температурой плавления и температурой кипения).	0,001205 град ⁻¹
Относительная масса паров при 18° и давлении 0,1013 МПа (воздух 1,0)	4,11
Температура вспышки	41,7°С
Температура самовоспламенения паров в смеси с воздухом	566°С
Взрывная концентрация паров в воздухе (нижний предел).	5,4 об %
Теплота сгорания жидкости (для 18°С и атмосферного давления).	14540 кДж/кг
Критическая температура	321,6°С
Критическое давление	5,794 МПа
Критическая плотность	0,3506 г/см ³
Критический объем (171,1 см ³ /моль)	2,852 см ³ /г
Коэффициент теплопроводности жидкости в интервале 20–100°С	0,20С - 0,233 Вт/м·град
Теплота растворения в воде	-1,90 кДж/моль -31,70 кДж/кг
Показатель преломления (n_D^{20})	1,372
Криоскопическая константа	3,90 град/моль/1000 гр.
Эбуллиоскопическая константа	2,530 град/моль/1000 гр.
Коэффициент диффузии паров в воздухе при 0°С	0,077 см ² /с
Вязкость при 20°	1,23 сР
Поверхностное натяжение в воздухе и парах при 20°	0,02742 Дж/м ² (Н/м)

Электропроводность (удельная) при 25°C. $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
 Константа электролитической диссоциации при 25°C. $0,176 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$
 Теплота образования жидкости при 18° и давлении 0,1013 МПа. . . 494,0 кДж/моль
 Диэлектрическая проницаемость при 20°, ϵ 6,15
 Дипольный момент молекул в жидкости $0,28 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ($0,83 \cdot 10^{-18} \text{ эл.} - \text{ ст.ед.см}$)

В табл. 1 приведена плотность безводной уксусной кислоты при температурах от т. плавления до т. кипения и давлении 0,1013 МПа.

Таблица 1

Плотность безводной уксусной кислоты при температурах от т. плавления до т. кипения

Температура, °C	Плотность, г/см ³	Температура, °C	Плотность, г/см ³
0	1,0710 (усл.)	65	0,9993
15 ^x	1,0547	70	0,9936
16,63	1,0529	75	0,9879
20	1,0492	80	0,9822
25	1,0437	85	0,9765
30	1,0382	90	0,9708
35	1,0327	95	0,9651
40	1,0272	100	0,9594
45	1,0217	105	0,9537
50	1,0161	110	0,9479
55	1,0105	115	0,9421
60	1,0049	118,5	0,9380

* В переохлажденном на 1,63°C состоянии.

Давление насыщенных паров уксусной кислоты

Температура, °C	Давление насыщенных паров, Па·10 ⁵	Температура, °C	Давление насыщенных паров, Па·10 ⁵	Температура, °C	Давление насыщенных паров, Па·10 ⁵
-50	-	80	0,269	210	9,512
-40	-	90	0,391	220	11,49
-30	0,0005	100	0,554	230	13,91
-20	0,0011	110	0,777	240	16,66
-10	0,0022	120	1,065	250	19,45
0	0,0047	130	1,388	260	23,42
+10	0,0084	140	1,844	270	27,50
20	0,0157	150	2,502	280	32,16
30	0,026	160	3,211	290	36,77
40	0,046	170	4,072	300	42,75
50	0,075	180	5,106	310	49,23
60	0,117	190	6,310	320	56,74
70	0,182	200	7,780	321,6	57,95

Зависимость давления насыщенных паров чистой уксусной кислоты от температуры приведена в табл. 2.

Уксусная кислота ассоциирована в жидком виде и в парах. При этом в зависимости от температуры жидкая уксусная кислота может быть ассоциирована полностью или частично, а парообразная только частично. Ассоциация уксусной кислоты – одно из замечательнейших ее свойств. В связи с ассоциацией уксусная кислота относится к таким веществам, которые не подчиняются некоторым физическим законам или имеют большие отступления от этих законов (аномалии). Ассоциация кислоты объясняется тем, что в ее составе наряду с молекулами CH_3COOH имеются молекулы двойного состава $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ и даже тройного $(\text{CH}_3\text{COOH})_3$. Главной причиной, обуславливающей образование ассоциатов, является водородная связь молекул.

В ассоциации жидкой уксусной кислоты можно убедиться по ее высокой температуре кипения, не соответствующей ее мономолекулярной форме, по ее отступлению от правила Трутона, по вязкости, по поверхностному натяжению и по ряду других физических констант.

Вычисленные на основании правила Этвеша факторы ассоциации жидкой уксусной кислоты составляют при температуре 20°C 2,13 (при т. плавления 2,14), а при температуре кипения 1,79. Эти величины подтверждаются при определении молекулярной массы уксусной кислоты другими методами.

В ассоциации паров уксусной кислоты легко убедиться по их плотности, так как действительная плотность их превышает теоретическую, вычисленную на основании газовых законов.

Факторы ассоциации, показывающие степень ассоциации насыщенных паров уксусной кислоты при разных температурах, следующие:

Температура, $^\circ\text{C}$	Степень ассоциации
20	1,98

80	1,73
100	1,71
120	1,69
140	1,67

Даже в критической точке уксусная кислота ассоциирована с показателем 1,47.

Величины эти, будучи умножены на молекулярную массу уксусной кислоты, дают средний молекулярный вес ассоциированной уксусной кислоты с молекулами состава CH_3COOH и $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$.

При атмосферном давлении пары уксусной кислоты не ассоциированы лишь при температурах выше 280°C .

Жидкая уксусная кислота остается ассоциированной также в неполярных растворителях (гексане, бензоле, толуоле, эфире, четыреххлористом углероде и т.п.), энергия связи которых с уксусной кислотой невелика. В водном же растворе она дезассоциирует, т.е. распадается на одиночные молекулы (мономолекулы), одновременно подвергаясь гидратации, а при сильном разбавлении наблюдается распад гидратированных молекул и одновременно диссоциация молекул уксусной кислоты на ионы. Степень диссоциации 0,01 н. раствора уксусной кислоты составляет при 25°C лишь 4,2%.

Из кислот гомологов уксусной кислоты наиболее ассоциированной жидкостью при обычных условиях является муравьиная кислота. Наименее ассоциированы изомасляная и изовалериановая кислоты, которые из-за малой ассоциации имеют значительно более низкие температуры замерзания и кипения, чем нормальные кислоты.

Все кислоты гомологи с числом атомов углерода менее 10 ассоциированы также в области низких давлений, что влияет на их фазовое равновесие.

Теплота дезассоциации димеризованной уксусной кислоты составляет 68,6 кДж (16,4 ккал). На одну водородную связь приходится, следовательно, 34,3 кДж (8,2 ккал).

Ассоциация уксусной кислоты имеет большое значение в процессах ректификации, диффузии и адсорбции. Степень ассоциации ее паров всегда приходится учитывать при расчете колонных и других аппаратов.

Степень ассоциации воды, являющейся постоянным компонентом уксусной кислоты, сильно отличается от степени ассоциации уксусной кислоты. Так, в жидкой фазе степень ассоциации воды изменяется в пределах от 6 при температуре замерзания до 5 (приблизительно) при температуре кипения. В насыщенных парах при температуре кипения степень ассоциации воды составляет лишь 1,03. Этими факторами объясняется очень высокая теплоемкость воды и чрезвычайно высокая ее теплота испарения по сравнению с уксусной кислотой (см. ниже табл. 13).

Уксусная кислота не только смешивается с водой в любых пропорциях, но и способна поглощать влагу из воздуха, обладая, таким образом, определенным гигроскопическим действием.

При смешивании уксусной кислоты и воды происходит уменьшение и, следовательно, увеличение плотности. Наибольшее сокращение объема при всех температурах наблюдается при смешении одного моля уксусной кислоты и двух молей воды, когда полученный раствор содержит 62,5% CH_3COOH и отвечает составу $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем разбавлении происходит увеличение объема. Таким образом, плотность со значением выше чем плотность безводной уксусной кислоты соответствует двум жидкостям с различным содержанием уксусной кислоты.

На рис. 2 показана кривая плотности водных растворов уксусной кислоты.

Растворение уксусной кислоты в воде сопровождается выделением тепла и, следовательно, повышением температуры раствора. Однако выделение тепла происходит только при определенном соотношении уксусной кислоты и воды. При приготовлении значительно разбавленных растворов происходит поглощение тепла и температура понижается.

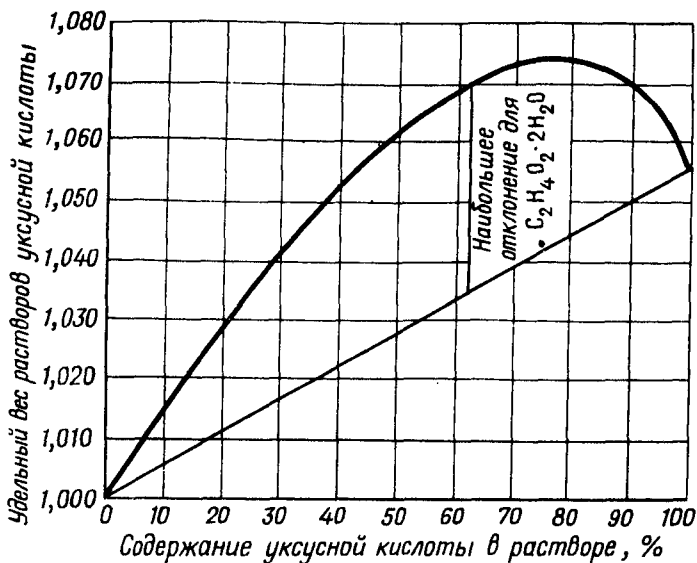


Рис. 2. Кривая плотности водных растворов уксусной кислоты

Выделение тепла происходит в результате гидратации уксусной кислоты, которая присоединяет две молекулы воды. Теплота гидратации уксусной кислоты равна + 0,755 кДж/моль $C_2H_4O_2$. При дальнейшем увеличении количества воды наблюдается поглощение тепла, которое при бесконечном разбавлении составляет -1,900 кДж/моль $C_2H_4O_2$ (теплота растворения уксусной кислоты). Так как теплота растворения включает в себя теплоту гидратации, то теплота растворения гидрата $C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O$ будет равна -1,145 кДж/моль.

На рис. 3 изображена зависимость теплоты растворения уксусной кислоты в воде от степени разбавления.

Существование гидрата уксусной кислоты состава $C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O$ доказывается характерной формой кри-

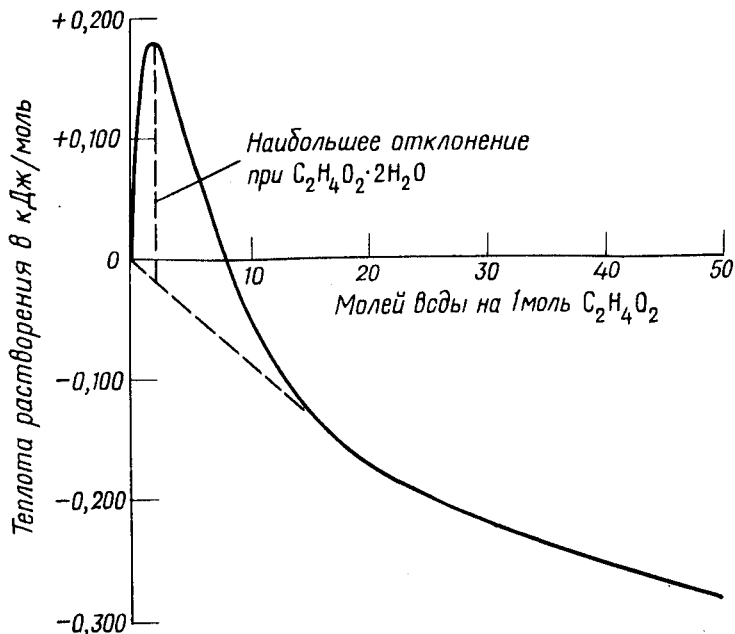


Рис. 3. Зависимость теплоты растворения уксусной кислоты в воде от степени разбавления

вой температур замерзания водных растворов (рис. 4). Других соединений уксусной кислоты с водой, по-видимому, не существует, так как кривая имеет **только** один минимум, отвечающий 62,5% CH_3COOH . Впрочем, до концентрации 62,5% кривая имеет некоторую мало заметную выпуклость, а выше 62,5% также мало заметную вогнутость. Это указывает на существование других соединений уксусной кислоты с водой, которые, однако, не являются стабильными и ярко выраженными.

Впервые соединение уксусной кислоты и воды состава $C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O$ было обнаружено автором и описано им в 1939 г.

Образование гидрата $CH_3COOH \cdot 2H_2O$ подтверждено исследованиями А. А. Глаголевой [4], а также

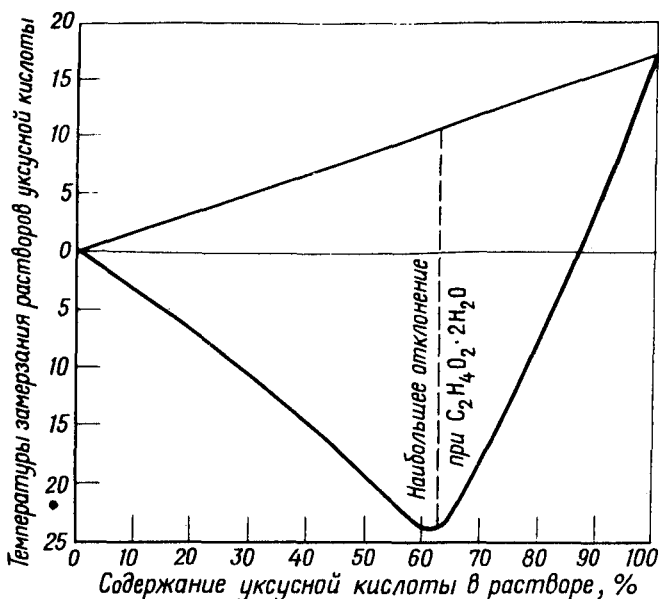


Рис. 4. Кривая температур замерзания водных растворов уксусной кислоты

С.Я. Левитмана и Н.Ф. Ермоленко [5]. Последними авторами по максимуму показателя преломления предположено также существование молекулярного соединения $2CH_3COOH \cdot H_2O$.

Существование гидрата уксусной кислоты приходится учитывать при многих тепловых и иных расчетах.

В табл. 3 приведены температуры замерзания водных растворов уксусной кислоты различных концентраций.

При замораживании растворов, содержащих уксусной кислоты больше 62,5%, вымерзает более концентрированная кислота, а из растворов, содержащих менее 62,5%, вымерзают более разбавленные растворы.

Температуры замерзания водных растворов уксусной кислоты

Содержание уксусной кислоты, %	Температура замерзания, °С	Содержание уксусной кислоты, %	Температура замерзания, °С	Содержание уксусной кислоты, %	Температура замерзания, °С
100,0	+16,63	94,34	+8,21	80,65	-7,40
99,50	+15,65	93,46	+7,10	66,44	-20,50
99,00	+14,74	92,59	+6,25	61,86	-24,20
98,52	+13,93	91,74	+5,30	55,50	-22,30
98,04	+13,18	90,91	+4,30	50,60	-19,80
97,09	+11,81	90,09	+3,60	41,50	-15,90
97,00	+11,68	89,23	+2,70	30,10	-10,90
96,15	+10,54	86,96	-0,20	16,21	-5,20
96,00	+10,34	84,68	-2,60	11,85	-3,91
95,24	+9,37	82,65	-5,10	6,50	-2,09

894154

ВОЛОГОДСКАЯ
ОБЛАСТНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. И. В. Бабушкина

Этим свойством иногда пользуются в промышленности для получения более концентрированной уксусной кислоты из разбавленной.

Раствор, содержащий 62,5% уксусной кислоты, при охлаждении замерзает одновременно по всей своей массе (эвтектика). Точка замерзания такого раствора находится около -24°C .

Все водные растворы при замерзании уменьшаются в объеме от нуля до 4,7% в зависимости от содержания уксусной кислоты, а при плавлении кристаллов объем соответственно увеличивается.

Данные табл. 3, а также данные об изменении объемов имеют особое значение при решении вопроса о транспортабельности готовых продуктов уксусной кислоты в зимний период.

Температура кипения водных растворов уксусной кислоты различных концентраций при давлении 0,1013 МПа приведена в табл. 4.

При перегонке водных растворов уксусной кислоты содержание кислоты в парах всегда меньше, чем в растворе. При этом разница между содержанием уксусной кислоты в парах и в жидкости увеличивается по мере того, как содержание кислоты в растворе приближается к величине, соответствующей гидрату $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта разница максимальна, когда содержание уксусной кислоты в растворе равно 62,5%.

В табл. 5 приведены данные по содержанию кислоты в парах и в растворе при перегонке водной уксусной кислоты, а на рис. 5 показана кривая равновесия пар-жидкость для системы уксусная кислота - вода.

Данные табл. 5 соответствуют простой перегонке при обязательном условии, что жидкость и пар находятся в равновесии, т.е. имеют одинаковую температуру и давление.

Если водные растворы уксусной кислоты перегонять при разных давлениях, разность между содержаниями уксусной кислоты в жидкости и в парах изменяется, а именно: при повышении давления понижается, а при по-

Температуры кипения водных растворов
уксусной кислоты

Содержание уксусной кислоты, %	Температура кипения, °С	Содержание уксусной кислоты, %	Температура кипения, °С
100	118,10	50	101,50
95	112,00	45	101,25
90	108,50	40	101,00
85	106,25	35	100,85
80	105,00	30	100,75
75	104,00	25	100,60
70	103,40	20	100,45
65	102,75	15	100,35
62,5	102,40	10	100,25
60	102,25	5	100,10
55	101,85	0	100,00

Таблица 5

Содержание уксусной кислоты в парах и в растворе

Содержание уксусной кислоты, %					
в растворе	в парах	в растворе	в парах	в растворе	в парах
0	0	40	29,6	75	63,4
5	3,6	45	33,3	80	70,2
10	7,4	50	37,0	85	77,2
15	11,1	55	41,4	90	84,6
20	14,8	60	46,2	95	91,8
25	18,5	62,5	48,5	100	100,0
30	22,2	65	51,4		
35	25,8	70	57,4		

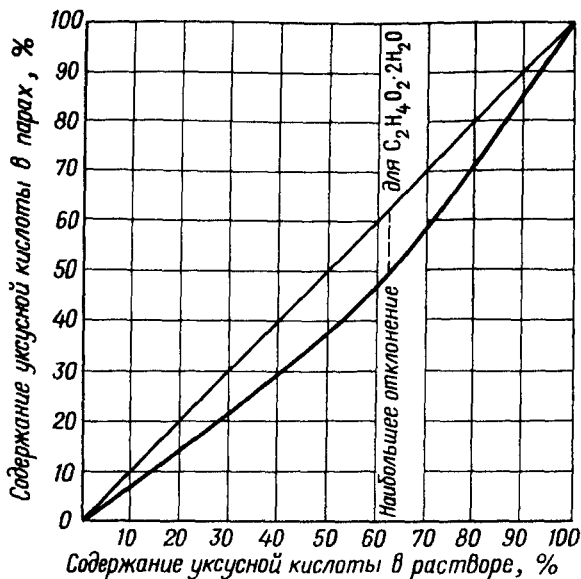


Рис. 5. Кривая равновесия пар-жидкость для системы уксусная кислота-вода

нижении давления - повышается. Поэтому ректификацию выгоднее вести под вакуумом, особенно при высоких концентрациях уксусной кислоты. Однако из практических соображений ректификацию обычно проводят при давлении, несколько превышающем атмосферное.

При более высоких давлениях и высоких концентрациях возможно образование азеотропа уксусной кислоты и воды и тогда разделение смеси ректификацией становится невозможным.

Содержание солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , NaCH_3COO и др.) в водных растворах уксусной кислоты вызывает повышение содержания уксусной кислоты в парах при перегонке, а при определенной концентрации соли и кислоты возможно даже образование азеотропа уксусной кислоты и воды.

В табл. 6 приведены масса и объем паров кипящих водных растворов уксусной кислоты при давлении 0,1013 МПа.

Таблица 6 .

Масса и объем паров водных растворов
уксусной кислоты¹

Содержание уксусной кислоты в парах, %	Масса 1 м ³ пара, кг	Объем 1 кг пара, м ³	Содержание уксусной кислоты в парах, %	Масса 1 м ³ пара, кг	Объем 1 кг пара, м ³
0	0,59	1,700	55	1,07	0,934
5	0,61	1,630	60	1,16	0,865
10	0,64	1,561	65	1,26	0,796
15	0,67	1,492	70	1,38	0,727
20	0,70	1,422	75	1,52	0,658
25	0,74	1,352	80	1,70	0,589
30	0,78	1,282	85	1,92	0,521
35	0,83	1,212	90	2,21	0,453
40	0,88	1,143	95	2,60	0,385
45	0,93	1,074	100	3,17	0,317
50	1,00	1,004			

Вязкость водных растворов уксусной кислоты (по сравнению с вязкостью воды и уксусной кислоты, взятых отдельно) сильно увеличена, по-видимому, вследствие повышения сил сцепления между молекулами и усложнения последних.

Наибольшая вязкость соответствует содержанию уксусной кислоты 77-80% (при наибольшей плотности).

¹ Вычислено автором.

Так, при температуре 15°C вязкость 77–80%-ной уксусной кислоты равна 0,0310 П, при 25°C 0,0237, при 30°C 0,0210, при 60°C 0,0111, при 80°C 0,0080, при 100°C 0,0060.

Уксусная кислота образует азеотропные смеси со многими растворителями (толуолом, ксилолом, бензином, пиридином, гептаном, октаном и др.). С парафиновыми углеводородами (т.кип. 162–174°C) образует азеотропную смесь, кипящую при 132°C. Смесь содержит около 56% уксусной кислоты. Отрицательные азеотропы уксусная кислота образует с диэтиламином, пиридином.

Наибольший практический интерес, однако, представляют такие азеотропные смеси, которые образуются преимущественно с водой. Такие смеси встречаются в процессах выделения уксусной кислоты из слабых водных растворов.

Химические свойства уксусной кислоты

Уксусная кислота является кислотой одноосновной. Ее химический характер определяется наличием карбоксила COOH .

По своим химическим свойствам уксусная кислота является слабой кислотой, константа электролитической диссоциации которой равна $1,82 \cdot 10^{-5}$ мол/л при 18°C. Как и минеральные кислоты, уксусная кислота способна нейтрализовать основные окислы и их гидраты, а также вытеснять углекислоту из углекислых солей, давая соответствующие средние соли, называемые ацетатами. На этом свойстве уксусной кислоты основано в технике получение большинства уксуснокислых солей.

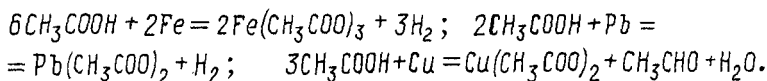
При нейтрализации уксусной кислотой гидроокисей, таких как NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , выделяется 55,8 кДж/г·экв. При нейтрализации гидроокиси аммония выделяется 50,3 кДж/г·экв.

Безводная уксусная кислота или ее спиртовой раствор не действует на углекислые соли; наоборот, углекислота вытесняет уксусную кислоту из водноспирто-

вых растворов уксуснокислых солей, причем углекислые соли, будучи нерастворимы в спирте, выпадают в осадок. Вытеснение углекислотой уксусной кислоты из ее солей открыто великим русским ученым И.М. Сеченовым.

Средние уксуснокислые соли тяжелых металлов можно также получить обменным разложением ацетатов щелочных или щелочноземельных металлов с сульфатами или хлоридами соответствующих тяжелых металлов.

Свободные металлы (железо, свинец, медь) способны замещать водород уксусной кислоты, образуя соответствующие соли:



Последняя реакция, в результате которой часть уксусной кислоты восстанавливается до ацетальдегида (ввиду слабой активности меди) протекает, однако, чрезвычайно медленно, поэтому металлическая медь является одним из важнейших материалов для изготовления оборудования, необходимого в производстве уксусной кислоты.

В присутствии воздуха (кислорода) реакции металлов с уксусной кислотой протекают быстрее, особенно в случае железа и свинца.

Реакции уксусной кислоты с цинком и магнием уже на холоде протекают довольно энергично, особенно в кислоте разбавленной, когда концентрация ионов водорода в растворе будет максимальной.

Все средние соли уксусной кислоты растворимы в воде и хорошо кристаллизуются. Исключение составляют только уксуснокислое серебро CH_3COOAg и уксуснокислая ртуть (одновалентная) CH_3COOHg , которые очень плохо растворяются в воде на холоде (соответственно 1,11 и $4,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г воды при 25°C).

Из солей щелочных металлов растворимость уксусного натрия в 100 г воды при 20°C 46,5 г, а при 100°C 170 г. При охлаждении горячего насыщенного раствора вначале выпадают кристаллы безводной соли,

а затем (при охлаждении ниже 60°C) кристаллы трехводной соли $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе уксуснокислого натрия довольно хорошо растворяется гипс (на 100 частей CH_3COONa — около 10 частей CaSO_4) и некоторые другие нерастворимые в воде соли. В данном случае имеет место ионообмен и реакция идет до некоторого положения равновесия. Например,

$$2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Хорошо растворимы в воде ацетаты щелочноземельных металлов, выделяющиеся из растворов в виде кристаллогидратов. Например, в 100 г воды при 20°C растворяется безводной соли 35 г $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 41 г $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 72 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Константы диссоциации ионов $3\text{CH}_3\text{COO}$ этих солей равны соответственно 0,17 (Ca), 0,36 (Sr) и 0,39 (Ba).

Растворимость уксуснокислого кальция с повышением температуры не повышается, как у большинства солей, а понижается с 37,4 г при 0° до 29,7 г при 100°C на 100 г воды. При этом растворимость не падает непрерывно, а имеет ясно выраженные — минимум (32,7 г) при 57°C и максимум (33,8 г) при температуре 84°C в связи с образованием кристаллов одноводной соли (при температуре ниже 57°C), двухводной соли ($57-84^{\circ}\text{C}$) и семиводной соли (при температуре выше 84°C). Последние при охлаждении раствора до 84°C снова растворяются и из раствора при дальнейшем охлаждении до 57°C выпадают кристаллы одноводной соли.

Кальциевая соль пропионовой кислоты по сравнению с кальциевыми солями гомологов уксусной кислоты растворяется в значительно большей степени, а кальциевые соли муравьиной кислоты и других гомологов — в меньшей степени.

Ацетаты щелочных металлов, а также некоторых других (меди, олова, свинца, одновалентной ртути) растворимы также в спирте, однако количество растворяющейся соли зависит от числа молекул кристаллизационной воды в соли или от содержания влаги в спирте. Соли, не содержащие кристаллизационной воды

(даже литиевая), не растворяются в абсолютном спирте, а также в ацетоне. Растворимость этих солей в воде при добавлении спирта или ацетона понижается, поэтому из водного раствора соли выпадают в осадок. Если же взять водный насыщенный раствор уксуснокислого кальция (1 часть) и быстро влить в сосуд, содержащий этиловый спирт (1,7 части), то вся жидкость тотчас затвердевает. Получаемый подобным путем "сухой спирт" при поджигании медленно сгорает некоптящим пламенем, оставляя углекислый кальций. Такое "топливо" особенно удобно для туристов.

Уксуснокислые соли олова и свинца (металлов подгруппы германия), хорошо растворимые в воде, дают бесцветные малодиссоциированные растворы.

Ацетат двухвалентного олова $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, получаемый растворением $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в уксусной кислоте, вследствие тенденции к переходу Sn^{+2} в Sn^{+4} является сильным восстановителем (особенно в щелочной среде). Раствор его постепенно окисляется кислородом воздуха. Это его свойство широко используется в ситцепечатании для вытравок при субстантивном крашении хлопчатобумажных и шелковых тканей.

В противоположность аналогичному соединению олова ацетат двухвалентного свинца восстановителем не является.

Ацетат двухвалентного свинца (свинцовый сахар, сахар-сатурн, получаемый растворением металлического свинца или глета в уксусной кислоте) кристаллизуется с тремя молекулами воды и имеет состав $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы этой соли при 145°C плавятся в своей кристаллизационной воде, а при выпаривании выделяют безводную соль, которая плавится при 280°C и разлагается при более высокой температуре.

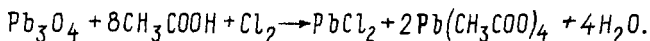
Уксуснокислый свинец применяется в больших количествах главным образом для производства минеральных красителей, а также как протрава при крашении и печатании тканей. В последнем случае он служит для получения двойных (серноуксуснокислых) протрав пу-

тем частичного обменного разложения с серноокислыми солями других металлов (Al, Cr, Fe, Ni, Co, Sn).

Менее типичными являются ацетаты четырехвалентных олова — $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и свинца — $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Эти соединения легко гидролизуются. Из них важное значение имеет тетраацетат свинца, так как он наряду с другими производными четырехвалентного свинца является исключительно сильным окислителем (в кислой среде). Это его свойство широко используется в лабораторной практике.

Например, ацетатом четырехвалентного свинца производят прямое титрование нитритов (быстро и количественно окисляют NO_2 до NO_3 , определяя таким образом содержание NO_2). Кроме того, он как сильный окислитель применяется для синтеза ряда органических соединений с научными целями. Получается он при действии теплой уксусной кислоты и хлора на сурик по реакции



При охлаждении раствора тетраацетат свинца кристаллизуется в виде белых игл (т. плавл. 175°C). Подобный же характер имеют кристаллы тетраацетата олова $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (т. плавл. 253°C), а также тетраацетата германия $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (т. плавл. 156°C).

Для четырехвалентного свинца известны соли гомологов уксусной кислоты и ряда других органических кислот.

При взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и иодноватной кислоты HIO_3 в безводной уксусной кислоте образуется комплексная кислота состава $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{IO}_3)_6]$ (в иной форме — $\text{Pb}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{HIO}_3$), имеющая желтый цвет.

Известен менее устойчивый комплексный ацетат олова $\text{Sn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$, который представляет собой белый кристаллический порошок, разлагающийся сначала на $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а затем (выше 300°) до окислов SnO_2 и SnO .

Уксуснокислые соли слабых оснований (алюминия, железа, хрома) при выпаривании или кипячении раствора разлагаются полностью на кислоту и основание.

Сильные минеральные кислоты (серная, соляная и др.), а также нелетучие органические кислоты (щавелевая, винная) вытесняют уксусную кислоту из ее солей.

Вытеснять уксусную кислоту из ее солей способна также муравьиная кислота. Однако реакция эта в значительной мере не доходит до конца даже при большом избытке муравьиной кислоты.

Уксусная кислота образует также основные соли: причем, если щелочные и щелочноземельные металлы дают только средние соли, то тяжелые металлы — большей частью основные соли.

Основные соли уксусной кислоты получаются при действии на окиси или гидраты окисей растворов соответствующих средних солей уксусной кислоты. В этом случае реакции протекают по уравнению $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Me} + \text{Me}(\text{OH})_2 = 2\text{CH}_3\text{COOMe}(\text{OH})$, где Me — двухвалентный металл (Cu, Pb, Sn).

Из этих солей основной уксуснокислый свинец $\text{CH}_3\text{COOPb}(\text{OH})$ применяется в технике для приготовления свинцовых белил, а также в медицине, где разбавленные растворы этой соли, называемые часто свинцовым уксусом, используют в качестве свинцовой примочки. Основная уксуснокислая медь $\text{CH}_3\text{COOCu}(\text{OH})$ под названием "ярь-медянка" применяется как зеленая краска, а вместе с мышьяковистокислой медью входит в состав крайне ядовитой парижской, или швейнфуртской зелени.

В случае трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) возможно образование основных солей состава $\text{CH}_3\text{COOMe}(\text{OH})_2$ и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Me}(\text{OH})$, не растворимых в воде. Такие соли могут образоваться также в водных растворах средних солей уксусной кислоты вследствие гидролиза.

Способность уксуснокислых солей Fe, Al, Cr гидролизаться в водных растворах с образованием нерастворимых основных солей широко используют в практике, в частности в текстильной промышленности, где эти соли находят применение в качестве металличе-

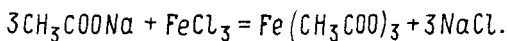
ких протрав для волокон при получении прочных протравных выкрасок.

Средние соли уксусной кислоты с сильными основаниями (едким натром или кали) водой гидролизуются слабо. Так, например, 0,1 н. раствор уксуснокислого натрия при 25°C гидролизован всего лишь на 0,008%. Растворы этих солей имеют щелочную реакцию. Сильно гидролизуются только соли со слабыми основаниями. Такие соли иногда нацело разлагаются водой с образованием гидрата окиси металла и кислоты. Уксуснокислый алюминий в водном растворе при нагревании разлагается с образованием гидрата окиси алюминия $Al(OH)_3$; уксусная кислота удаляется при кипячении раствора. Уксуснокислый аммоний уже на холоде выделяет аммиак, так как степени диссоциации уксусной кислоты и аммиака почти одинаковы и малы (для 1 н. раствора 0,4%, для 0,1 н. раствора 1,3% при 18°C).

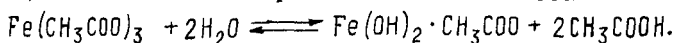
Казалось бы, что уксусная кислота как одноосновная может давать лишь средние и основные соли, однако для нее известны также и кислые. Так, например, уксусная кислота образует кислые соли состава $CH_3COONa \cdot CH_3COOH$ (т. пл. 164°) и $CH_3COONa \cdot 2CH_3COOH$ (т. пл. 96,3°C), а также $(CH_3COO)_2Ca \cdot CH_3COOH$ и некоторые другие. Первые две соли могут кристаллизоваться с двумя или тремя молекулами воды, а третья — с одной. Свойство уксусной кислоты образовывать кислые соли объясняется способностью ее к ассоциации.

Из кислых солей уксусной кислоты наибольшее значение в лесохимии имеет кислый уксуснокислый кальций $Ca(CH_3COO)_2 \cdot CH_3COOH$, являющийся промежуточным продуктом при улавливании уксусной кислоты из парогазов углежжения и газификации древесины.

Уксуснокислые соли щелочных металлов дают с хлорным железом на холоде растворимую среднюю уксуснокислую соль трехвалентного железа, растворы которой окрашены в темно-бурый цвет,

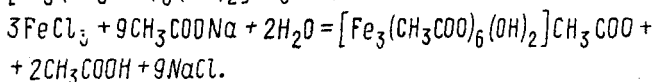
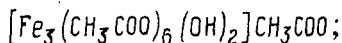


При кипячении разбавленных растворов средней соли железа с избытком уксуснокислого натрия выделяется вследствие гидролиза красно-бурый осадок основной уксуснокислой соли трехвалентного железа



При охлаждении реакция идет в обратном направлении. Гидролизу всегда благоприятствует повышенная температура и разбавление.

В нейтральных растворах при нагревании уксуснокислые щелочи с хлорным железом дают растворимую основную соль состава $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$, показывающую в водном растворе кислую реакцию и придающую раствору интенсивный красно-бурый цвет. Эта соль представляет собой по существу комплексное соединение, соответствующее координационной формуле



Эта реакция широко используется в аналитической практике [2]. При кипячении раствора происходит гидrolитическое расщепление этой соли с выделением основного ацетата высшей основности — хлопьев красно-бурого цвета.

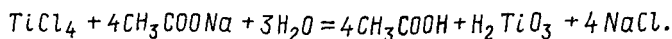
Комплексная уксуснокислая соль трехвалентного железа имеет большое значение, если принять во внимание, что этот тип соединения сохраняется при замене остатка уксусной кислоты остатком другой одноосновной органической кислоты, например муравьиной, пропионовой, масляной и др.

Аналогичные комплексы известны также для трехвалентного хрома.

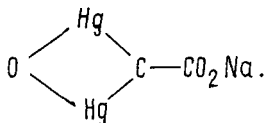
Уксуснокислое железо (а также уксуснокислая медь) в отличие от соответствующих солей других жирных кислот нерастворимо в органических растворителях.

Четыреххлористый титан из уксуснокислых щелочей освобождает всю уксусную кислоту, осаждая при тем-

пературе кипения весь титан в виде метатитановой кислоты [3]:



При нагревании щелочных солей уксусной кислоты с иодистой ртутью HgI_2 в присутствии крепкой щелочи происходит меркурирование уксусной кислоты с образованием соединения красивого желтого цвета

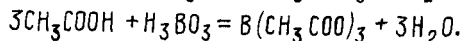
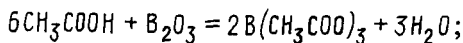


С хлорной ртутью HgCl_2 (в отличие от муравьиной кислоты) осадка не получается.

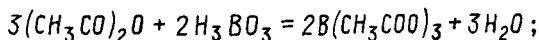
С азотнокислым серебром AgNO_3 уксуснокислые щелочи дают уксуснокислое серебро CH_3COOAg — белый кристаллический осадок, трудно растворимый в воде (в 100 частях воды растворяется 1,04 части при 20°C и 2,52 части при 80°C).

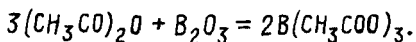
С нитратом одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ уксуснокислые щелочи дают ацетат одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — белый кристаллический осадок, также слабо растворимый в воде (1 часть ацетата ртути растворяется в 133 частях воды при 15°C ; при нагревании растворимость увеличивается). В избытке нитрата ацетат ртути растворяется.

При растворении в уксусной кислоте борного ангидрида B_2O_3 или борной кислоты H_3BO_3 образуется триацетилборная кислота (иначе — бортриацетат, борноуксусный ангидрид) $\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3$:

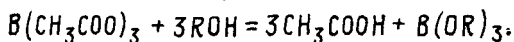


Бортриацетат можно получить также нагреванием борной кислоты или порошкообразного борного ангидрида с уксусным ангидридом:





Бортриацетат представляет собой красивые, широкие, очень гигроскопичные бесцветные иглы с температурой плавления 121°C . Со спиртами и фенолами бортриацетат вновь дает уксусную кислоту с образованием эфиров борной кислоты (соответственно алкил- и арилборатов) по уравнению



Известна уксуснокислая соль кремния — тетраацетат кремния $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ — бесцветное кристаллическое вещество (т. плавл. 110°C), разлагающееся при нагревании выше 160°C , растворимое в ацетоне и бензоле, но тотчас подвергающееся гидролизу под действием воды.

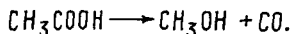
Уксусная кислота является одним из самых прочных органических соединений. На нее почти не действуют такие сильные окислители, как хромовая кислота и марганцовокислый калий. Этим свойством пользуются в производстве для очистки уксусной кислоты от посторонних органических примесей, которые разрушают хромпиком или перманганатом калия. В аналитической практике по обесцвечиванию раствора перманганата калия судят о степени загрязнения уксусной кислоты органическими примесями.

Пары уксусной кислоты способны выдерживать температуру до 400°C без заметного разложения. При нагревании выше 425°C (например, при пропускании паров через раскаленную стеклянную трубку) уксусная кислота разлагается на ацетон, двуокись углерода и воду:



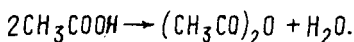
В присутствии окислов или карбонатов металлов, которые обладают каталитическими свойствами (например, в присутствии окислов марганца) разложение уксусной кислоты до ацетона происходит значительно ниже 400°C .

В присутствии солей серной или другой минеральной кислоты пары уксусной кислоты разлагаются уже около 300°C с образованием метанола и окиси углерода:

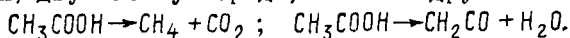


Тонко измельченная медь разлагает уксусную кислоту при 260°C с образованием углекислого газа. Восстановленный никель вызывает при тех же условиях еще более интенсивное разложение, причем газ может содержать до 50% метана. Железо вызывает энергичное разложение уксусной кислоты с образованием газов CO_2 , CH_4 , H_2 и других.

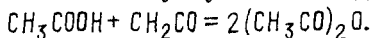
Если пары уксусной кислоты пропускать над фосфатами металлов при 600°C , то она частично дегидратируется и превращается в уксусный ангидрид:



Одновременно с уксусным ангидридом образуется метан, двуокись углерода, кетен и другие вещества:



При температуре около 700°C преимущественно образуется кетен, если в качестве катализатора вводить небольшое количество летучего соединения фосфора (например, триэтилфосфата). Удалив от продуктов реакции воду (путем конденсации), можно кетен (газ) выделить в чистом виде (в виде дикетена — жидкости с т. кип. $+127^{\circ}\text{C}$), либо превратить его в непрерывном процессе) путем взаимодействия с уксусной кислотой в уксусный ангидрид:



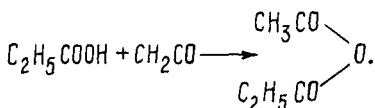
Таким путем в настоящее время из уксусной кислоты непосредственно получают большие количества уксусного ангидрида — одного из важнейших продуктов промышленности основного органического синтеза.

Уксусный ангидрид (ацетангидрид) представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью $1,087 \text{ г/см}^3$ (при 15°C) с резким запахом уксусной кислоты. Пары его очень сильно действуют на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Температура

кипения уксусного ангидрида $139,5^{\circ}\text{C}$; температура замерзания $-73,1^{\circ}\text{C}$. С водой медленно реагирует, образуя уксусную кислоту. В промышленности получается в основном из углеводов и главным образом из пропилена через изопропиловый спирт и ацетон. Применяется в большом количестве, как и уксусная кислота, в промышленности органического синтеза и в огромных количествах в производстве ацетилцеллюлозы, перерабатываемой в ацетатное волокно, пластмассы, ацетилцеллюлозные лаки и негорючую фото- и кино- пленку.

Известны смешанные ангидриды типа $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R CO} \end{matrix}$

для уксусной кислоты с другими гомологами. Они могут быть получены обработкой соответствующей кислоты кетеном, например

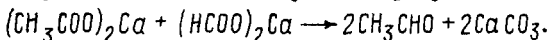
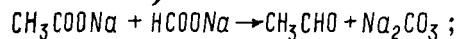


При перегонке эти смешанные ангидриды часто диспропорционируются, давая $(\text{RCO})_2\text{O}$ и уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, который перегоняется в первую очередь, так как он кипит при более низкой температуре.

При пропускании паров уксусной кислоты с водородом над нагретыми до 300°C металлами $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ или без водорода над цинковой пылью образуется уксусный альдегид (ацетальдегид):



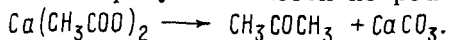
Восстановление уксусной кислоты до ацетальдегида происходит также при нагревании ее соли с муравьинокислой солью, например



Реакциями уксуснокислых солей с хлорным железом и мышьяковистым ангидридом (какодиловая реакция)

часто пользуются при качественном определении уксусной кислоты.

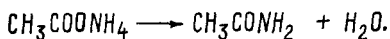
При сухой перегонке большинства солей уксусной кислоты образуется ацетон по реакции



Ранее таким путем из уксуснокальциевой соли (древесноуксусного порошка) получали большие количества ацетона в технике.

При прокаливании ацетаты щелочноземельных металлов разлагаются с выделением окиси металла, а ацетаты менее активных (по отношению к водороду) металлов (например, Cu, Ag, Hg) — свободного металла.

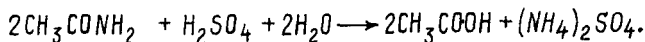
Нагревание уксуснокислого аммония до $230^\circ C$ приводит к образованию ацетамида:



Ацетамид можно получить также нагреванием уксусноэтилового эфира с аммиаком. Он представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при $78^\circ C$ и кипящее при $220^\circ C$; обладает своеобразным, похожим на мышьяный запахом. При растворении в воде ацетамид медленно гидролизруется и переходит снова в уксуснокислый аммоний. Гидролиз протекает быстрее при кипячении и особенно в присутствии катализатора (кислоты или основания).

С кислотами ацетамид дает подобно аммиаку солеобразные соединения, но вместе с тем имеет и характер слабой кислоты.

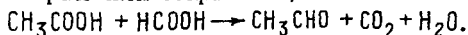
При кипячении с минеральной кислотой ацетамид омыляется (гидролизруется) до уксусной кислоты:



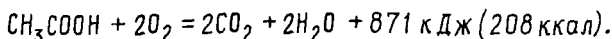
Вторая реакция имеет место при получении уксуснокальциевого порошка, когда значительная часть уксусной кислоты (вместе с муравьиной) может теряться при его неосторожном подсушивании (при температурах выше $130^\circ C$).

Подобная же реакция происходит и при пропускании смеси паров уксусной и муравьиной кислот при $300-$

400°C над катализаторами (например, над окисями титана, тория или марганца):



При зажигании пары уксусной кислоты горят на воздухе светло-голубым пламенем, превращаясь в углекислый газ и воду:



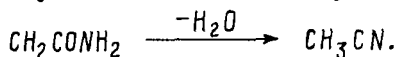
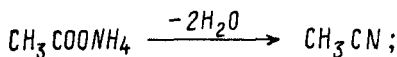
Поэтому при работе, где возможно выделение концентрированных паров уксусной кислоты, необходимо принимать меры предосторожности.

Уксуснокислые соли в твердом состоянии выделяют при нагревании с мышьяковистым ангидридом As_2O_3 белые пары окиси какодила $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ (т. кип. 150°C), обладающие неприятным чесночным запахом (масляная и валериановая кислоты дают такую же реакцию).

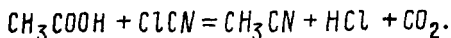
Аналогично, но медленно действуют щелочи: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ (щелочная среда при кипячении с водой).

Кроме моноацетамида существует также диацетамид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ и триацетамид $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{N}$, которые представляют собой бесцветные кристаллические вещества. С применением ацетамида получают амиды других карбоновых кислот. Все они легко выделяются и очищаются, и поэтому их часто используют для характеристики жирных кислот.

При нагревании уксуснокислого аммония или ацетамида с сильным водоотнимающим веществом (например, с фосфорным ангидридом) получается ацетонитрил (цианметил)



Ацетонитрил получается также при взаимодействии уксусной кислоты с хлорцианом (в паровой фазе при т. около 500°C):



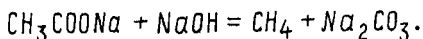
В качестве побочного продукта ацетонитрил получается при синтезе акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена.

Ацетонитрил – бесцветная жидкость с характерным эфирным запахом; температура кипения $81,6^{\circ}\text{C}$; температура плавления $-44,9^{\circ}\text{C}$; плотность $0,7828 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). При высокой температуре ацетонитрил гидролизуется водой, переходя в уксуснокислый аммоний: $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Ацетонитрил применяется как растворитель и как исходный продукт для синтеза важных промышленных продуктов. Как растворитель он используется, например, для разделения смеси жирных кислот экстракцией, а также для удаления смол, фенолов и окрашивающих веществ из углеводородов нефти.

Особое значение он имеет при экстрактивной перегонке смеси углеводородов C_4 и C_5 (и др.) с разной степенью насыщенности в качестве селективного полярного растворителя, избирательно действующего по отношению к менее насыщенным углеводородам. В частности, он служит экстрагентом при выделении н-бутиленов из водных смесей их с н-бутаном в производстве дивинила. В водных растворах ацетонитрил гидролизуется. Для подавления гидролиза в производстве используют аммиак.

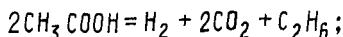
При нагревании какой-либо соли уксусной кислоты с едкой щелочью происходит разложение соли с выделением метана и образованием углекислой соли, например



Приведенная реакция имеет препаративное значение. Однако вместо едкого натра (или кали) предпочитают пользоваться натронной известью¹, так как легче смешивается с солью уксусной кислоты и менее разрушает стенки стеклянной посуды.

¹ Натронная (или натровая) известь – смесь, соответствующая составу $2\text{CaO} + \text{NaOH}$.
Получается введением CaO в расплав NaOH .

Под действием электрического тока уксусная кислота разлагается с образованием водорода, углекислого газа и этана:



при этом водород выделяется на катоде, а углекислый газ и этан на аноде.

При электролизе водного концентрированного раствора уксуснокислого натрия реакция протекает согласно уравнению (синтез Кольбе, 1849 г.)

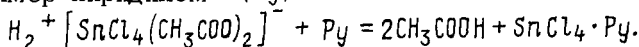


С солями неорганических кислот уксусная кислота дает многочисленные комплексные соединения. Так, например, с хлористым алюминием образуется соединение $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{AlCl}_3$, с хлористым магнием $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$, с хлористым кальцием $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$, с хлористым цинком $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{ZnCl}_2$. Последнее соединение, обладающее сильными кислотными свойствами ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$)_n, применяется иногда в качестве катализатора при ацетилировании целлюлозы.

С хлорным оловом уксусная кислота дает комплексное соединение состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Это соединение рассматривается как сильная комплексная кислота $\text{H}_2^+ [\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$. Данное комплексное соединение выделено в кристаллическом виде с температурой плавления 19,2 – 19,5°C, т.е. более высокой, чем температура плавления исходных веществ. Плотность кристаллов при 0° 1,9080, жидкости при 25° 1,8614 г/см³. Дипольный момент 6,38D.

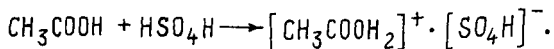
Известно также соединение состава $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$. Аналогичные соединения с SnCl_4 дают муравьиная кислота и моногалогидуксусные кислоты.

Из комплексного соединения с SnCl_4 уксусная кислота может быть вытеснена сильным основанием, например пиридином (Py):

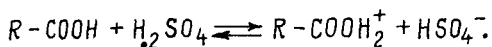


С сильными кислотами уксусная кислота дает двойные соединения типа $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{HX}$, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HX}$ и $2\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{HX}$, где X — анион кислоты.

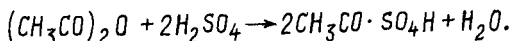
Так, например, в концентрированном растворе серной кислоты уксусная кислота образует кислый сульфат ацетилия:



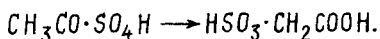
Аналогичные соединения образуют и гомологи уксусной кислоты. В этих случаях уксусная кислота (или ее гомолог), присоединяя водород, приобретает основные свойства и образует так называемые ациловые катионы, которые и вступают в соединение с анионом серной кислоты:



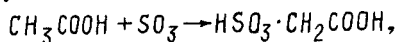
При действии концентрированной серной кислоты на уксусный ангидрид на холоду образуется ацетилсерная кислота $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{SO}_4\text{H}$:



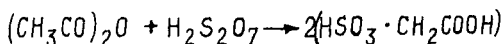
Ацетилсерная кислота является сильным катализатором при ацетилировании. Она медленно переходит на холоду и более быстро при нагревании в сульфоуксусную кислоту $\text{HSO}_3\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$:



Сульфоуксусная кислота образуется также при смешивании ледяной уксусной кислоты с серным ангидридом:

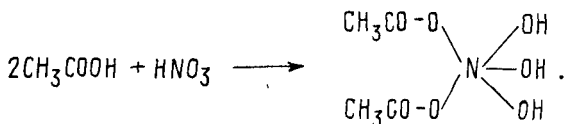


или при действии на уксусный ангидрид пирсерной кислоты:



Экспериментальные данные, касающиеся присоединения к уксусной кислоте (и некоторым ее производным) серной кислоты, приведены в литературе [4].

При взаимодействии ледяной уксусной кислоты с дымящейся азотной (или при действии азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³ на уксусный ангидрид) получается диацетилортоазотная кислота:



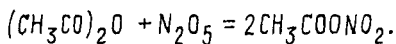
Это вещество представляет собой бесцветную жидкость с точкой кипения 127,7°С и т. плавления -42,6°С. При температуре кипения диацетилортоазотная кислота диссоциирует полностью на свои компоненты и поэтому перегоняется лишь как простая азеотропная смесь.

Диацетилортоазотная кислота обладает слабым нитрующим и довольно сильным окислительным действием.

Получено также соединение состава $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HNO}_3$ [9] с температурой плавления -59,1°С [9].

В ионной форме это — ониева соль $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-$, или нитрат ацилония, в котором уксусная кислота является основанием.

При смешивании эквимолекулярных количеств уксусного и азотного ангидридов получается смешанный ангидрид, называемый ацетилнитратом:



Ацетилнитрат представляет собой бесцветную подвижную, дымящуюся на воздухе жидкость плотностью 1,24 г/см³ (при 15°С), разлагающуюся при нагревании до 60°С. При быстром нагревании разлагается со взрывом. При нитровании с помощью ацетилнитрата происходит выделение уксусной кислоты.

С хлорной кислотой уксусная кислота образует комплексы состава $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HClO}_4$ и $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ [10], в которых, как и с азотной кислотой, уксусная кислота является основанием. Первое соединение (перхлорат

ацилония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+\text{ClO}_4^-$) представляет собой бесцветные кристаллы с т. плавления 41°C .

С фторсульфоновой кислотой $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$ (используемой в качестве титранта при титровании некоторых оснований в уксусной кислоте) уксусная кислота образует соединение состава $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$ (т. пл. $52,5^\circ\text{C}$) с удельной проводимостью $2,4\cdot 10^{-2}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 60°C .

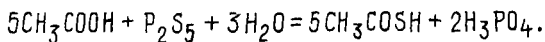
Безводная уксусная кислота является плохим акцептором протонов. Поэтому растворенные в ней неорганические кислоты ведут себя как слабые электролиты, диссоциация которых (константы диссоциации κ) по ряду HClO_4 ($\kappa = 2\cdot 10^{-6}$) - HBr ($\kappa = 4\cdot 10^{-7}$) - H_2SO_4 ($\kappa = 6\cdot 10^{-9}$) - HCl ($\kappa = 1\cdot 10^{-9}$) - HNO_3 ($\kappa = 4\cdot 10^{-10}$) быстро уменьшается.

Наоборот, растворенные в уксусной кислоте алифатические амины становятся сильными основаниями. Вещества, которые в воде обладают ничтожно малым основным характером, такие как мочевина, оксимы и трифенилметанол, становятся в уксусной кислоте основаниями измеримой силы. Наиболее подходящим реактивом для титрования слабых оснований, например амидов и оксимов, которые невозможно определить титрованием кислотами в водном растворе, является уксуснокислый раствор хлорной кислоты.

Муравьиная кислота весьма близка по своим кислотным свойствам к уксусной кислоте, но в то же время сильно различается по диэлектрической проницаемости. В связи с этим сила электролитов (рК) в этих растворителях также различна. Например, в уксусной кислоте (растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 6,2$) рК HClO_4 = 2,70 а рК H_2SO_4 = 4,30; в муравьиной кислоте (растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 56$) рК HClO_4 = 0,56, а рК H_2SO_4 = 0,94. В связи с этим при титровании уксусная кислота обычно используется как дифференцирующий, а муравьиная кислота - как нивелирующий растворитель [5].

Со слабыми кислотами уксусная кислота никаких соединений не дает; в частности, она не дает соединений ни с одним из своих гомологов. Впрочем, это не совсем точно. При изотерме вязкости системы уксусная кислота - муравьиная кислота было установлено, что взаимодействие уксусной и муравьиной кислот имеет место. Однако образующееся в жидкой фазе соединение в твердом виде не кристаллизуется. Это взаимодействие затрудняет в какой-то степени полную очистку концентрированной уксусной кислоты от муравьиной путем ректификации.

При перегонке уксусной кислоты с пятисернистым фосфором получается тиоуксусная кислота; это - кислота, в которой атом кислорода в гидроксиле замещен серой:



Она может быть получена также действием избытка сероводорода на хлористый ацетил (в присутствии пиридина).

Тиоуксусная кислота - бесцветная жидкость, желтеющая на воздухе, с резким неприятным запахом, напоминающим сернистый водород и уксусную кислоту, кипящая при 93°C . Она легко гидролизуется водой, превращаясь в уксусную кислоту и сероводород. На этом ее свойстве основывается применение тиоуксусной кислоты вместо сероводорода в аналитической химии.

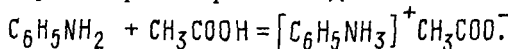
При пропускании паров смеси уксусной и бензойной кислот (над катализатором) при температуре $400-500^\circ\text{C}$ образуется ацетофенон $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow$

$$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Ацетофенон представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. $20,5^\circ\text{C}$) с приятным запахом. Применяется в парфюмерной промышленности при изготовлении туалетного мыла, а также для получения лекарственных препаратов, например атофана и некоторых других.

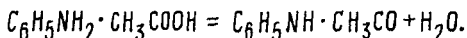
С аминами R_3N (алифатическими и ароматическими) уксусная кислота образует кислые соли типа $R_3N \cdot CH_3COOH$, находящиеся в равновесии со свободным основанием. При кипячении с ледяной уксусной кислотой возможно ацетилирование первичных и вторичных аминов при условии непрерывной отгонки воды, образующейся при реакции.

С анилином уксусная кислота дает кристаллизующуюся соль уксуснокислого анилина $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$, водный раствор которой обладает кислой реакцией:



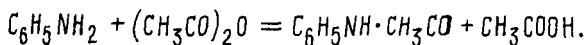
Существуют также комплексные соединения состава $CH_3COOH \cdot 2C_6H_5NH_2$ и $(CH_3COOH)_2 \cdot C_6H_5NH_2$, которые, однако, не являются прочными. Последнее соединение является хорошим электролитом [13], хотя составные компоненты, взятые в отдельности, практически не проводят электрического тока. С пиридином, являющимся еще более слабым основанием, чем анилин, уксусная кислота не образует прочной соли вследствие ее гидролиза.

Уксуснокислый анилин при нагревании легко дегидратируется, превращаясь в ацетанилид (ацетиланилин, фенилацетамид):



Реакция эта совершенно аналогична той, при которой уксуснокислый аммоний распадается при нагревании на воду и ацетамид (см. выше).

Ацетанилид легко получается также при взаимодействии анилина с уксусным ангидридом:



Ацетанилид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, которое плавится при $115^\circ C$ и кипит при $295^\circ C$. Оно растворяется при $15^\circ C$ в 194 частях, а при $100^\circ C$ в 18 частях воды. Имеет большое значение для различных целей. Оно служит исходным веществом для получения разнообразных производ-

В физиологической химии (в процессах обмена веществ) большое значение имеет свойство уксусной кислоты, а также муравьиной и пропионовой давать с мочевиной (карбамидом) двойные комплексные соединения типа $CO(NH_2)_2 \cdot m C_n H_{2n} O_2$ [14].

Наиболее прочными соединениями подобного типа являются соединения, в которых $m = 2$. В этом случае эвтектические точки отвечают максимальной температуре, которая для соединения мочевины с уксусной кислотой соответствует $+39^\circ C$, с муравьиной минус $11,5^\circ$, с пропионовой $+22,6^\circ C$.

Комплексы с мочевиной образуют и другие жирные кислоты нормального строения.

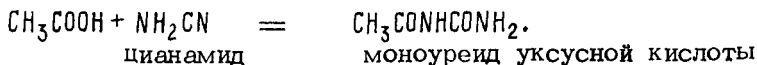
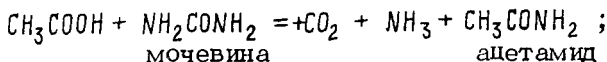
Изокислоты от $C_4 H_8 O_2$ до $C_{10} H_{20} O_2$ не дают соединений с мочевиной, но смешиваются с ней в любых отношениях. Далее, начиная с $C_{11} H_{22} O_2$ наступают явления с ограниченной растворимостью. Это свойство используют иногда для отделения нормальных кислот от кислот изостроения.

Соединения мочевины с жирными кислотами при отношении 1:1 (когда $m = 1$) не обнаружены.

Соединение уксусной кислоты с мочевиной состава $CO(NH_2)_2 \cdot 2C_2 H_4 O_2$ является стойким в присутствии воды и может быть из нее перекристаллизовано.

Безводная уксусная кислота, а также пропионовая и масляная кислоты реагируют с карбамидом и цианамидом (при нагревании) с образованием как амидов кислот, так и моноуреидов.

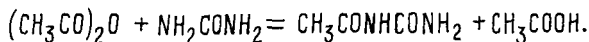
С уксусной кислотой реакции протекают по уравнениям:



Безводная муравьиная кислота реагирует с цианамидом, в отличие от других кислот-гомологов, исключительно в направлении образования моноуреида, а валериановая и капроновая, наоборот, реагируют с образованием амидов.

Моноуреид уксусной кислоты, или ацетилмочевина $\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$ (т. пл. 217°C), является одним из простейших уреидов - ацильных производных мочевины.

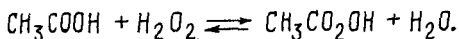
Для получения ацетилмочевины используют обычно уксусный ангидрид:



Аналогичным путем получают уреиды гомологов уксусной кислоты.

Уреиды находят применение главным образом в фармацевтической промышленности. В частности, некоторые из них, в том числе и моноуреид уксусной кислоты, служат полупродуктами для синтеза эффективных спазмолитических препаратов - бромурала, мединала, веронала и других.

При действии на уксусную кислоту перекиси водорода образуется надуксусная (перуксусная) кислота, или гидроперекись ацетила $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$ (мол. масса 76,05):



Окисление уксусной кислоты (как и других жирных кислот) перекисью водорода ускоряется минеральными кислотами, а также катионообменными смолами, например в присутствии смолы КУ-2.

Выделяющаяся при реакции вода разлагает надуксусную кислоту, причем с повышением температуры равновесие сдвигается влево. Поэтому надуксусная кислота является непрочным соединением.

В чистом виде надуксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость плотностью $1,226 \text{ г/см}^3$ (при 15°C) с резким специфическим запахом; кристаллизуется при температуре $0,1^\circ$; кипит при 105°C . На холоду надуксусная кислота медленно разлагается, вы-

деляя кислород. При быстром нагревании, а также при ударе или при наколе кристаллов она может взорваться.

Обычно надуксусную кислоту не выделяют в чистом виде, а получают и применяют водные или уксусно-кислотные (безопасные) растворы разной концентрации. При комнатной температуре в отсутствие катализаторов концентрированные водные растворы надуксусной кислоты не изменяются в течение нескольких недель.

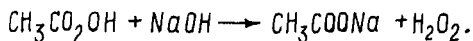
Надуксусная кислота может быть получена гидролизом перекиси ацетила обработкой ее щелочами, реакцией между перекисью ацетила или уксусного ангидрида с H_2O_2 и другими способами.

В лабораторной практике надуксусную кислоту в виде безопасного раствора в уксусной кислоте синтезируют из перекиси водорода (25–90%-ной) и уксусного ангидрида.

Надуксусная кислота действует разрушающим образом на корковую пробку и на кожу. Окислительная способность ее очень велика. Например, анилин превращается ею в нитробензол, растворы солей марганца окисляются даже на холоду до перманганатов (при затравке небольшим количеством $KMnO_4$).

Надуксусная кислота при значительном разбавлении сразу же реагирует с йодистым калием, выделяя из него эквивалентное количество йода. Благодаря этому она может быть легко определена простым титрованием.

Надуксусная кислота, так же как и другие надкислоты жирного ряда, не образует солей (в противоположность ароматическим надкислотам). Кислотный характер надуксусной кислоты выражен слабо. В разбавленном едком натре она довольно быстро разлагается с выделением кислорода. Основная реакция в щелочной среде – гидролиз надуксусной кислоты:



Эта реакция бимолекулярна и необратима в разбавленных щелочных растворах. Ее катализирует твердый $Mg(OH)_2$ (при добавлении $MgSO_4$), не вызывая вы-

деления кислорода. Ускорение реакции возрастает с увеличением количества $Mg(OH)_2$. Отфильтрованный от $Mg(OH)_2$ раствор обнаруживает нормальную скорость гидролиза. Разложение надуксусной кислоты ускоряется добавкой $KMnO_4$ или других перманганатов; MnO_2 реакции разложения не ускоряет. Анионы, такие как SO_4 , Cl , NO_3 , CH_3COO и алюминат, не оказывают измеримого действия. Гидрат двуокиси олова $Sn(OH)_4$ задерживает реакцию разложения надуксусной кислоты. Гидраты окисей лантана и меди вызывают очень быстрое разрушение надуксусной кислоты.

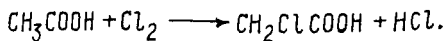
Надуксусная кислота имеет важное значение как промежуточный продукт при окислении ацетальдегида в уксусную кислоту, а также при очистке уксусной кислоты с применением перекиси водорода. Она применяется также для получения различных эпоксидных соединений. В последние годы она находит применение при белении хлопчатобумажных тканей, окрашенных совместно кубовыми и нерастворимыми азокрасителями, а также при белении изделий из регенерированной целлюлозы и льна (кислотно-перекисное беление).

Хлорирование горячей уксусной кислоты на солнечном свете или кипящей уксусной кислоты в присутствии катализатора (сера, фосфор, их хлориды, хлориды Al , Mg и др.) приводит к получению монохлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$, а при продолжительном действии хлора — также дихлоруксусной $CHCl_2COOH$ и трихлоруксусной CCl_3COOH кислот.

Из этих кислот монохлоруксусная кислота играет крупную роль в различных областях промышленности. Это — бесцветная, легко расплывающаяся на воздухе кристаллическая масса плотностью $1,58 \text{ г/см}^3$ (при 20°C); она плавится при 61°C и кипит при $189,5^\circ\text{C}$. Пары ее сильно раздражают слизистые оболочки глаз, носа, разъедают кожу. Она действует на обычные металлы, разъедает пробку, каучук. В промышленности при получении хлоруксусной кислоты хлорированием уксусной используют в качестве катализатора главным

образом серу, которая вводится в порошкообразном виде в количестве 2–3% от исходной уксусной кислоты.

Реакция образования монохлоруксусной кислоты протекает по уравнению



Дихлоруксусная кислота плавится при 60°C , кипит при 194°C . Трихлоруксусная кислота плавится при 58°C , кипит при 195°C .

Аналогичные галоидуксусные кислоты получают при взаимодействии уксусной кислоты с фтором, бромом и йодом.

Взаимодействие уксусной кислоты с фтором, так же как и других жирных кислот, сопровождается пламенем. При проведении реакции в индифферентных растворителях с разбавленным фтором (например, в растворе CCl_4) ледяная уксусная кислота реагирует с фтором медленно и оказывается довольно устойчивой к фтору. При фторировании получают фторуксусные кислоты разной степени фторирования аналогично хлорированию.

Фторуксусная кислота CH_2FCOOH (т.кип. 165°C) и особенно ее эфиры являются продуктом, обладающим большой токсичностью. Во время войны эфиры фторуксусной кислоты, или фторацетаты, получавшиеся на основе фторуксусной кислоты, тщательно изучались в различных странах в связи с предполагавшимся использованием их в качестве боевых отравляющих веществ.

Наоборот, соли фторуксусной кислоты такой токсичностью не обладают. Было установлено, что соли Na Ba и другие, используемые в настоящее время в качестве пестицидов (для борьбы с сельскохозяйственными вредителями), не способны кумулироваться в организме животных или птиц и поэтому не оказывают на них вредного влияния. Из этих пестицидов наиболее распространенным является фторацетат натрия, известный под названием "препарат 1080".

Трифторуксусная кислота CF_3COOH представляет собой бесцветную жидкость [т.пл. -15°C , (т.кип. 72°C)

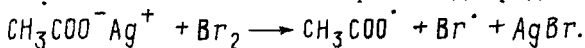
с довольно низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 8,5$]. Она является хорошим растворителем многих веществ, в частности применяется (в ацетоновом растворе) для обесцвечивания многих органических пигментов.

При действии фтора на водные растворы щелочных солей уксусной кислоты получаются продукты распада остатка уксусной кислоты, так же как и при электролизе растворов этих солей. Например, при фторировании насыщенного водного раствора ацетата натрия получаются этан, углекислый газ, метанол и метилацетат. Объясняется это образованием промежуточного продукта — диацетилпероксида.

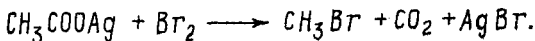
С фторидами уксусная кислота никаких фторзамещенных соединений не дает [6]. Известны лишь продукты присоединения фтористого бора к одной или двум молекулам уксусной кислоты, например $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (т.пл. $23-24^\circ\text{C}$) и $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (жидкость плотностью $1,3420 \text{ г/см}^3$). Аналогичные соединения образуются и с гомологами уксусной кислоты.

При фторировании других органических соединений уксусную кислоту часто используют в качестве растворителя наряду с ацетонитрилом и метиловым спиртом. Так, в Институте элементоорганических соединений АН СССР удалось профторировать бензол и его производные действием элементарного фтора в уксусной кислоте.

При пропускании через серебряную соль уксусной кислоты паров брома реакция идет по окислительному пути. Ацетат-ион окисляется бромом до радикала:

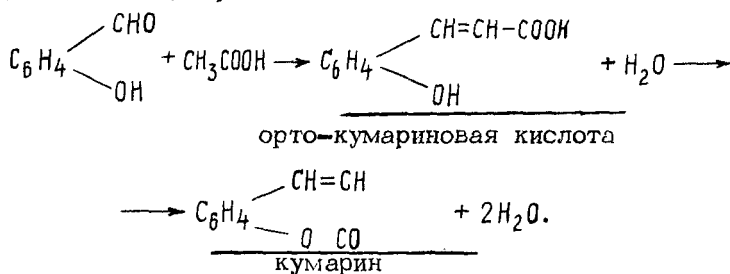


В мягких условиях этот радикал соединяется с атомом брома, и тогда выделяется промежуточный продукт реакции — ацетилгипобромит CH_3COOBr . В более жестких условиях отщепляется CO_2 , а метильный радикал реагирует с радикалом брома. В конечном счете реакция протекает по уравнению



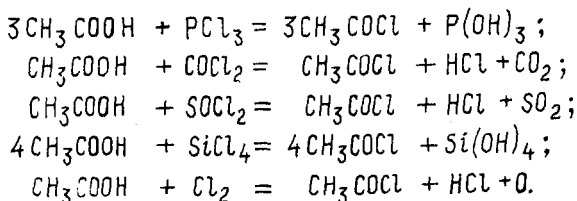
Аналогичная реакция протекает при бромировании масляной кислоты (через C_3H_7COOAg). Эта реакция, опубликованная в свое время А.П. Бородиным, в настоящее время представляет собой удобный метод синтеза разнообразнейших галоидных алкилов (метил иодистый, метил хлористый, этил иодистый, этил хлористый, а также разнообразные пропилы, изопропилы и т.д.).

При нагревании уксусной кислоты с салициловым альдегидом (в присутствии уксуснокислого натрия в качестве катализатора) образуется сначала орто-кумариновая кислота, которая вследствие отщепления воды переходит в кумарин:

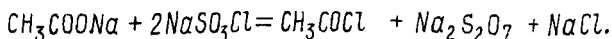
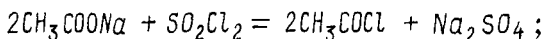


Кумарин является ангидридом кумариновой кислоты. Он кристаллизуется из горячей воды в виде больших блестящих призм. Обладая весьма приятным запахом, он широко применяется в парфюмерии. Кроме того, он применяется для синтеза оптических отбеливателей.

При действии на безводную уксусную кислоту треххлористым фосфором, фосгеном, хлористым тиониллом или четыреххлористым кремнием, а также при хлорировании ее (при охлаждении) и в присутствии серы сухим хлором образуется хлорангидрид уксусной кислоты (хлористый ацетил) — CH_3COCl



Хлористый ацетил образуется также при действии хлористого сульфурила или щелочной соли хлорсульфоновой кислоты на ацетаты:



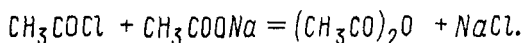
Последняя реакция идет в растворе уксусной кислоты.

Хлористый сульфурил в первой реакции может быть заменен смесью SO_2 и Cl_2 . В этом случае реакцию целесообразно проводить также в растворе уксусной кислоты.

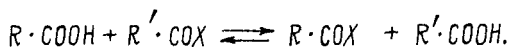
Аналогичными путями могут быть получены хлорангидриды гомологов уксусной кислоты (за исключением муравьиной кислоты, так как хлористый формил распадается на CO и HCl).

Хлористый ацетил (ацетилхлорид) — бесцветная жидкость, раздражающая слизистые оболочки глаз и дымящая на влажном воздухе вследствие образования с водяными парами хлористого водорода. Температура кипения хлористого ацетила $50,9^\circ\text{C}$; т. замерзания -112°C ; плотность $1,1051 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Применяется для получения ацетофенона и других кетонов, а также в качестве ацетилирующего средства вместо уксусного ангидрида при синтезе многих фармацевтических препаратов, когда по условиям реакции нежелательно образование H_2O .

Хлористый ацетил при нагревании с безводным уксуснокислым натрием дает уксусный ангидрид:

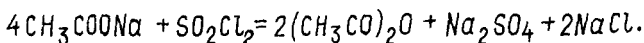
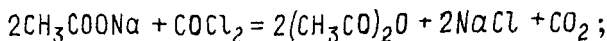
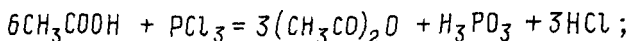


Интересное наблюдение сделано Несмеяновым и Каном над взаимодействием между карбоновыми кислотами и галоидангидридами карбоновых кислот. Оказалось, что если их радикалы различны, то происходит обмен гидроксила на галоид (X):

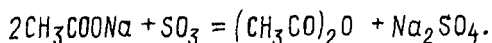
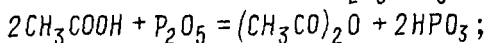


Если вести реакцию в присутствии KF, то образуется фторангидрид более легко кипящей кислоты. Таким образом, был дан удобный новый метод получения фторангидридов карбоновых кислот.

При действии на уксусную кислоту или ее соль недостаточным количеством упомянутых выше хлористых соединений получается уксусный ангидрид. Например,

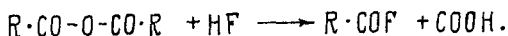


Уксусный ангидрид получается также при действии на безводную уксусную кислоту или ее соль ангидридом минеральной кислоты (P_2O_5 , SO_3). Например,



Некоторые из приведенных реакций получения уксусного ангидрида из солей уксусной кислоты используются на практике. Аналогичными путями получают ангидриды гомологов уксусной кислоты (за исключением муравьиной кислоты, так как ее ангидрид не известен).

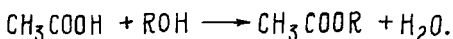
Все ангидриды кислот гомологов уксусной кислоты обычно легко расщепляются фтористым водородом по схеме



Эта реакция, протекающая быстро и полно, является препаративным методом получения фторангидридов указанных кислот. Для расщепления ангидрида кислоты достаточно насытить жидкий или растворенный ангидрид фтористым водородом.

С фтористым бором BF_3 уксусный ангидрид делается активным настолько, что может реагировать с ароматическими соединениями с образованием ацетона.

С соответствующими спиртами уксусная кислота дает в присутствии минеральной кислоты или ее соли (например, фтористого бора, хлористого алюминия, хлористого магния) сложные эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый и другие), широко применяемые в качестве растворителей и душистых веществ:



Метилловый эфир уксусной кислоты (метилацетат) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (мол. масса 74,08) представляет собой бесцветную нейтральную жидкость со слабым запахом, плотностью $0,9390 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Эфир кипит при $56,3^\circ$, замерзает при -98° , его теплота испарения $418,7 \text{ кДж/кг}$ (100 ккал/кг). В 3 частях воды растворяется 1 часть эфира, и, наоборот, 4,7 части метилацетата растворяют 1 часть воды (при 20°C). Метилацетат легко растворяют жиры, целлулоид, пироксилин, ацетилцеллюлозу.

Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (мол. масса 88,11) — бесцветная нейтральная жидкость приятного освежающего запаха, плотностью $0,9006 \text{ г/см}^3$ (при 20°C) (показатель преломления $n_D^{20} = 1,372$). Этилацетат кипит при $77,1^\circ\text{C}$, замерзает при $-82,4^\circ$, его теплота испарения 368 кДж/кг (88 ккал/кг). В 11 частях воды растворяется 1 часть эфира и, наоборот, 1 часть воды растворяется в 32 частях эфира (при 20°C). Этилацетат легко растворяет жиры, масла, нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу; несколько труднее растворяет смолы и воск. В больших количествах применяется как растворитель и как основной экстрагент в производстве уксусной кислоты.

Пропиловых эфиров уксусной кислоты существует два: нормальный пропиловый и изопропиловый, с общей формулой $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ (мол. масса 102,14). Нормальный пропиловый эфир — бесцветная жидкость с приятным запахом, плотностью $0,8867 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), кипящая при $101,5^\circ\text{C}$. В 100 частях воды растворяется 16,2 части эфира, а 1,8 части воды растворяется в 100 частях эфира (при 20°C). Хорошо раство-

ряет смолы и нитроцеллюлозу. Изопропилацетат — жидкость плотностью $0,870 \text{ г/см}^3$ (при 20°C); кипит при $88,4^\circ\text{C}$; в воде слабо растворима; 1,7 части воды растворяется в 100 частях эфира (при 20°C), оба изомера хорошо растворяют смолы и нитроцеллюлозу и применяются как растворители. Изопропилацетат, кроме того, применяется как экстрагент в производстве уксусной кислоты.

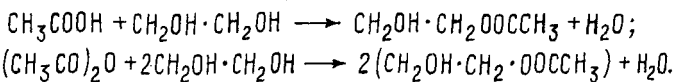
Бутиловых эфиров уксусной кислоты существует четыре с общей формулой $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_4\text{H}_9$ (мол. масса 116,16). Нормальный бутиловый эфир (н-бутилацетат) — бесцветная жидкость плотностью $0,8813 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), кипящая при $126,1^\circ\text{C}$; показатель преломления 1,395; в воде почти нерастворим (в 100 частях воды растворяется лишь 0,05 части при 25°C); в эфире растворяется 0,9 части воды в 100 частях эфира (при 20°C); хорошо растворяет нитроцеллюлозу и многие смолы. Изобутилацетат — жидкость плотностью $0,871 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; кипит при $116,5^\circ\text{C}$; в 100 частях воды растворяется 1,4 части эфира при 20°C . Вторичный бутилацетат кипит при $112,4^\circ\text{C}$, третичный бутилацетат — при $95-96^\circ\text{C}$. Все изомеры бутилацетата применяются как растворители.

Амиловых эфиров уксусной кислоты в соответствии с количеством спиртов можно получить восемь, имеющих общую формулу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (мол. масса 130,19). Нормальный амилацетат — жидкость приятного грушевого запаха плотностью $0,8753 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), кипит при $149,2^\circ\text{C}$. Очень хорошо растворяет нитроцеллюлозу, жиры, масла и многие смолы. Изоамилацетат — жидкость плотностью $0,856 \text{ г/см}^3$ (при 20°C); показатель преломления 1,400; кипит при $135,5^\circ\text{C}$; в 100 частях воды растворяется 0,25 части эфира (при 15°C). В технике получают обычно смесь амиловых эфиров (главным образом нормального и изоамилового) с т. кипения $140-150^\circ\text{C}$. Эта смесь используется главным образом как растворитель в производстве бездымного пороха (под названием пентацетат), но благодаря сильному фруктовому запаху при-

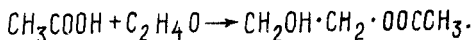
меняется также в кондитерской промышленности под названием грушевой эссенции.

Уксусная кислота легко образует сложные эфиры также с моно- и полиэтиленгликолями и глицерином, давая соответственно ацетаты гликолей (гликольацетаты) и ацетины.

Из гликольацетатов моноацетат гликоля получается прямой этерификацией этиленгликоля уксусной кислотой или уксусным ангидридом в присутствии обычных кислых катализаторов:

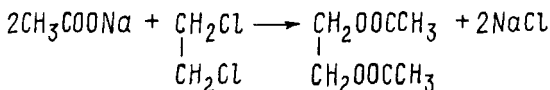


Он получается также взаимодействием уксусной кислоты с окисью этилена:



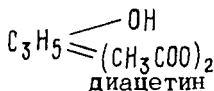
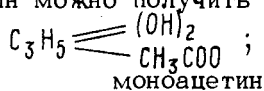
Моноацетат гликоля - бесцветная жидкость плотностью 1,109 г/см³ (при 20°C) с т. кипения 186°C. Применяется в качестве растворителя. Содержится (наряду с формиатом этиленгликоля) в газогенераторной растворимой смоле [7].

Диацетат гликоля (гликольдиацетат) получается нагреванием смеси безводного ацетата натрия с дихлорэтаном при 160-230°C:



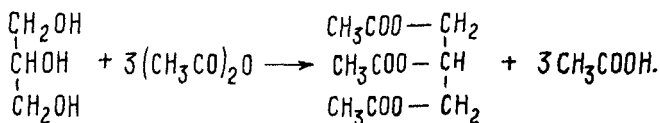
Гликольдиацетат - бесцветная жидкость со слабым запахом, напоминающим запах этилацетата; т. кипения 188°C; плотность 1,110 г/см³ (при 20°C); применяется, как и моноацетат, в качестве растворителя.

Из ацетинов действием уксусной кислоты на глицерин можно получить



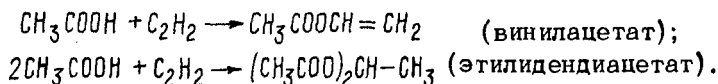
и триацетин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Эти эфиры представляют собой густые маслянистые жидкости, которые перегоняются при высокой температуре не разлагаясь.

Наибольшее значение из ацетинов имеет триацетин, имеющий т. кипения 258°C и плотность 1,155 г/см³ при 15°C; применяется в качестве растворителя (главным образом для индулиновых красителей и для танина).. В промышленности для получения триацетина применяется уксусный ангидрид. Реакция глицерина с уксусным ангидридом протекает по уравнению



Уксусная кислота взаимодействует с моносахаридами, образуя ацетаты моносахаридов. Эти ацетаты при разбавлении водой оказываются значительно устойчивей форматов тех же моносахаридов.

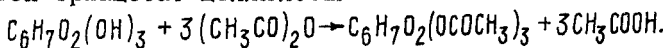
При действии ацетиленна на ледяную уксусную кислоту в присутствии катализаторов (солей ртути, цинка, кадмия и др.) получают в зависимости от условий реакции винилацетат или этилидендиацетат:



Винилацетат широко применяется в производстве пластических масс.

При действии смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида на целлюлозу в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , ZnCl_2 и др.) образуется смесь уксуснокислых эфиров целлюлозы, называемой ацетилцеллюлозой.

При максимальной степени ацетилирования получается триацетат целлюлозы



Процессы, в результате которых можно получить только моно- или диацетат целлюлозы, пока еще не разработаны. Практическое значение имеет ацетилцеллюлоза, в которой количество ацетатных групп находится между двумя и тремя. В последние годы нахо-

дит практическое применение также триацетат целлюлозы.

В чистом виде уксусная кислота слабо действует на целлюлозу, а при известной концентрации ее действие совершенно не заметно, в отличие от многих других кислот. Этим объясняется ее широкое применение (так же, как и ее солей) в текстильной промышленности в процессах крашения, печатания и отделки тканей.

Свойства ближайших гомологов уксусной кислоты

Ниже описываются свойства ближайших гомологов уксусной кислоты: муравьиной, пропионовой, масляной, валериановой и капроновой. Все они независимо от путей и методов получения уксусной кислоты образуются в больших или меньших количествах в начальных стадиях образования основного продукта и выделяются как побочные продукты и как нежелательные примеси при ректификации сырой уксусной кислоты.

Главнейшими из гомологов, образующихся при химической переработке древесины, являются муравьиная, пропионовая и масляная кислоты, содержание которых в первичных продуктах термического разложения древесины доходит до 10–15% и более от общего количества органических кислот. Поэтому описание свойств этих трудноотделимых и ценных продуктов является важным дополнением к свойствам основного продукта — уксусной кислоты.

Муравьиная кислота HCOOH (простейший член гомологического ряда, мол. масса 46,027) представляет бесцветную, прозрачную жидкость с острым характерным запахом. С водой и спиртом смешивается во всех отношениях. Хорошо растворима в эфире. При температуре $+8,4^\circ$ застывает в белую кристаллическую массу, кипит при температуре $100,8^\circ\text{C}$. Плотность жидкости при 15°C 1,2248, при 25° 1,2144, при 35° 1,2017, при 45°C 1,1898, при 100°C 1,1220 г/см³. Показатель преломления $n_D^{20} = 1,3714$. Поверхност-

ное натяжение при 20°C 0,0376 Дж/м² (37,6 дин/см).
Температура вспышки 33,1°C.

Муравьиная кислота сильно ассоциирована. Степень ее ассоциации: в жидкости при т. замерзания 2,6°C и при т. кипения 2,12°C, а в насыщенных парах при т. кипения 2,01°C, т.е. молекулы ее в парах димеризованы.

Теплота дезассоциации димеризованной муравьиной кислоты составляет 59,0 кДж (14,1 ккал). На одну водородную связь приходится, следовательно, 29,5 кДж (7,05 ккал).

Упругость паров муравьиной кислоты при разных температурах приводится в табл. 7.

Таблица 7

Упругость паров муравьиной кислоты

Температура, °C	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °C	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °C	Упругость пара, Па·10 ⁵
0	0,014	40	0,110	80	0,532
10	0,025	50	0,168	90	0,735
20	0,045	60	0,253	100	1,004
30	0,070	70	0,373	100,75	1,013

С водой муравьиная кислота дает гидраты состава $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. замерзания -50°C) и $\text{HCOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (температура замерзания -20°C). Последний, однако, не является стабильным.

В табл. 8 приводятся плотности водных растворов муравьиной кислоты разного процентного содержания при температуре 15°C.

Смесь муравьиной кислоты с водой, содержащая 77,3% муравьиной кислоты, является нераздельно кипящей (азеотропной) при температуре 107,6°C, т.е. при температуре высшей, чем температуры кипения составных компонентов, взятых порознь (образуется

так называемый отрицательный азеотроп). Поэтому водные растворы муравьиной кислоты, содержащие HCOOH более 77,3%, высвобождают часть муравьиной кислоты (содержащие HCOOH менее 77,3% высвобождают часть воды) при их ректификации, а затем, достигнув 77,3%, перегоняются в виде азеотропа.

С изменением давления происходит сдвиг азеотропной точки и, следовательно, изменение состава азеотропа. Так, с понижением давления содержание муравьиной кислоты в азеотропной смеси уменьшается до 63% при 23,3 кПа (175 мм рт.ст., 63°C), а с повышением давления — увеличивается до 85% при давлении 303,9 кПа (3 ата, 139°C). При дальнейшем повышении давления возможно получение 100%-ной муравьиной кислоты.

Таблица 8

Плотность водных растворов муравьиной кислоты
при 15°C

Со-дер-жание, %	Плот-ность, г/см ³	Со-дер-жание, %	Плот-ность, г/см ³	Со-дер-жание, %	Плот-ность, г/см ³	Со-дер-жание, %	Плот-ность, г/см ³
0	1,0000	30	1,0783	60	1,1490	90	1,2095
5	1,0133	35	1,0910	65	1,1600	95	1,2180
10	1,0265	40	1,1035	70	1,1705	100	1,2250
15	1,0396	45	1,1155	75	1,1810		
20	1,0526	50	1,1270	80	1,1910		
25	1,0655	55	1,1380	85	1,2005		

Трехкомпонентная азеотропная смесь, содержащая 48,2% муравьиной кислоты, 12,5% уксусной кислоты и 39,3% воды, кипит при $107,1^{\circ}\text{C}$. При такой же приблизительно температуре ($107,03^{\circ}\text{C}$) кипит азеотроп-

ная смесь, содержащая 59,8% муравьиной кислоты, 22,8% уксусной кислоты и 17,4% воды.

Муравьиная кислота образует положительные азеотропные смеси с бензолом, толуолом, ксилолом, пентаном, гексаном, гептаном, октаном, дихлорэтаном, кроновым альдегидом. Отрицательные азеотропные смеси образует с пиридином, диэтилкетонем.

Температуры кипения водных растворов муравьиной кислоты при атмосферном давлении приводятся в табл. 9.

Таблица 9

Температура кипения водных растворов муравьиной кислоты

Концентрация муравьиной кислоты, %	Температура, °С	Концентрация муравьиной кислоты, %	Температура, °С	Концентрация муравьиной кислоты, %	Температура, °С	Концентрация муравьиной кислоты, %	Температура, °С
0	100,0	30	102,5	60	106,2	90	104,6
5	100,3	35	102,9	65	106,9	95	102,7
10	100,7	40	103,4	70	107,4	100	100,8
15	101,2	45	104,1	75	107,6		
20	101,6	50	104,8	80	107,5		
25	102,0	55	105,6	85	106,2		

Соли муравьиной кислоты (формиаты) в воде легко растворимы, за исключением солей железа, свинца, серебра и хрома, которые растворяются намного труднее, чем соответствующие соли уксусной кислоты. Кальциевая соль муравьиной кислоты $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ раство-

рется в воде хуже, чем кальциевая соль уксусной кислоты. Ее растворимость 40 г в 100 г воды при 20°C. Упомянутые формиаты, как и многие другие соли муравьиной кислоты (включая формиат натрия), не кристаллизуется с водой. Интересно, что формиат хрома $\text{Cr}(\text{HCOO})_3$ способен существовать в двух формах — синей мономолекулярной и красной бимолекулярной.

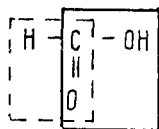
Муравьиная кислота является значительно более сильной кислотой, чем ее гомологи. В то же время она является сильным восстановителем, чем отличается от других кислот гомологического ряда. Например, она способна переводить соли окиси ртути в соли закиси и даже в металлическую ртуть; окись серебра она превращает в металлическое серебро, при этом сама окисляется до углекислоты.

Характерными реакциями восстановления с применением муравьиной кислоты являются реакция выделения металлического серебра из аммиачного раствора азотнокислого серебра (в виде так называемого серебряного зеркала), а также реакция с феллинговой жидкостью (при нагревании)

$$2\text{AgNO}_3 + \text{HCOOH} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}_2; \quad 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Эти отличительные особенности муравьиной кислоты вызваны наличием у нее альдегидной группы, что хорошо видно из ее формулы

Альдегидная группа



Кислотная группа

Здесь карбонильная группа ($> \text{C}=\text{O}$) входит как в кислотную, так и в альдегидную группы.

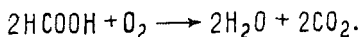
В других кислотах-гомологах карбонильная группа соединена не с водородом, а с углеводородным радикалом и поэтому альдегидной группы в этих кислотах нет.

В процессах восстановления окисление муравьиной кислоты идет быстро в нейтральных и щелочных растворах (например, в растворе муравьинокислой соли). В кислых же растворах окисление происходит медленно.

Восстанавливающие свойства муравьиной кислоты используют на практике как для ее открытия (и отличия от других кислот) в аналитической химии, так и в технике, где ее применяют в качестве восстановителя.

При нагревании муравьиной кислоты с водоотнимающими средствами, например с концентрированной серной кислотой, а также при пропускании ее паров над нагретой окисью алюминия, она разлагается на воду и окись углерода: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$.

На воздухе муравьиная кислота сгорает спокойно с образованием воды и двуокиси углерода:



При температуре выше 160°C муравьиная кислота разлагается преимущественно с выделением водорода и углекислого газа: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

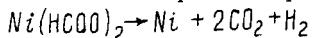
В присутствии окиси цинка или мелкораздробленной металлической меди этот распад происходит при более низкой температуре, а в присутствии таких металлов, как родий, осмий, иридий, рутений или платина, муравьиная кислота разлагается уже при обычной температуре. Такой же распад муравьиной кислоты происходит при облучении ультрафиолетовым светом с малой длиной волны.

При быстром нагревании муравьинокислого натрия до 400°C выделяется водород и образуется щавелевокислый натрий (оксалат натрия) $2\text{HCOONa} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$.

Щавелевокислый натрий образуется также при нагревании муравьинокислого натрия с углекислым натрием: $\text{HCOONa} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$.

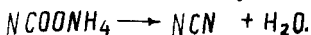
Эти реакции используются в технике для производства щавелевой кислоты.

Сухой формиат никеля бурно разлагается при нагревании до 190°C с образованием металлического никеля в виде тонкого порошка, являющегося в этой форме хорошим катализатором в процессах гидрирования:



Формиаты серебра и ртути при нагревании могут взорваться, так как образующиеся при нагревании оксалаты этих металлов обладают свойством взрываться, разлагаясь на металл и двуокись углерода.

При быстром нагревании муравьинокислый аммоний распадается на синильную кислоту и воду:



Наоборот, синильная кислота, соединяясь с водой, легко превращается в муравьиную кислоту. Следовательно, синильную кислоту можно рассматривать как нитрил муравьиной кислоты, т.е. она находится к последней в таком же отношении, как ацетонитрил CH_3CN к уксусной кислоте.

Нагревание муравьинокислой соли с солями других жирных кислот приводит к образованию соответствующих альдегидов. Без муравьинокислой соли, как известно, образуются кетоны.

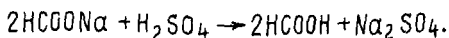
При взаимодействии муравьиной кислоты с аминами при температуре около 160°C образуются азотистые формиламины, которые при 500°C в присутствии катализатора дегидратируются и дают нитрилы. Например, с метиламином, образующимся из метилового спирта и NH_3 , муравьиная кислота дает ацетонитрил, который в свою очередь путем конденсации с формальдегидом может быть переведен в акрилонитрил — один из важнейших мономеров основного органического синтеза [9].

В свободном виде муравьиная кислота широко распространена в животном и растительном мире, но всегда в незначительном количестве. Более значительное количество ее находится в муравьях и крапиве.

Муравьиная кислота ядовита. На кожу действует разъедающе. Муравьиные укусы и крапива также действуют на кожу раздражающе. Присутствие ядовитой муравьиной кислоты в крапиве не является препятст-

вием для употребления последней в пищу (в супы). Более того, спиртовой экстракт из листьев крапивы применяют как лечебное средство.

В промышленности муравьиную кислоту получают взаимодействием едкого натра с окисью углерода при $120-130^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,6-0,9$ МПа (5-8 ати) с последующим разложением полученного формиата натрия разбавленной серной кислотой: $\text{NaOH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOONa}$;



В настоящее время большие количества ее получают (одновременно с формальдегидом) при неполном окислении углеводородов — метана и этана. Недавно освоено производство муравьиной кислоты в лесохимической промышленности. В перспективе — извлечение муравьиной кислоты из промывных вод при окислении высших парафиновых углеводородов на заводах СЖК.

Муравьиная кислота применяется в значительном количестве в анилинокрасочной и фармацевтической промышленности в качестве анилинирующего средства, как наиболее сильная органическая кислота, а также в текстильной промышленности при крашении и печатании тканей, в кожевенной промышленности для промывки шкур после обработки их известью, для дезинфекции бродильных чанов. Значительное количество ее идет для производства сложных эфиров (формиатов) и других продуктов, используемых в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Она находит применение в медицине (в виде разбавленного водного или спиртового 1-1,5%-ного раствора).

В текстильной промышленности муравьиную кислоту применяют часто вместо уксусной кислоты при крашении хлопчатобумажных тканей, а также вместо серной кислоты при крашении шерстяных тканей. Перед обеими кислотами муравьиная кислота имеет преимущество: в ее присутствии (при 1,5-2%-ном содержании) лучше используется протравная и красильная ванны, кроме того, она благоприятно действует в отношении равности получающихся окрасок.

Из эфиров муравьиной кислоты находят применение:

	Т. кипения °С	Плотность при 20°С, г/см ³
Метилформиат	31,8	0,975
Этилформиат	54,3	0,906
Этилформиат, техн.	53-57	~ 0,930(15°)
н-Пропилформиат	81,3	0,901
Изопропилформиат	71,3	0,883
н-Бутилформиат	106,8	0,911
н-Бутилформиат, техн.	96-110	~ 0,911
Изобутилформиат, техн.	95-100	0,890-0,895
Изоамилформиат	118	0,880
Изоамилформиат, техн.	110-125	0,875-0,880
Амилформиат, техн.	110-130	0,880-0,885

Кроме перечисленных эфиров находят применение (главным образом как промежуточный продукт) изоборнилформиат $C_{11}H_{18}O_2$ (т.кип. 220°С), получающийся этерификацией камфена избытком муравьиной кислоты (97%-ной) в камфарном производстве.

Из других производных муравьиной кислоты следует упомянуть формамид и диметилформамид, которые в последнее время приобрели большое значение.

Формамид $HCONH_2$ - жидкость с температурой плавления +2° и кипения 121,2°С, обладает очень высоким значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 110$ при 25°С) и является хорошим ионизирующим растворителем для ряда солей.

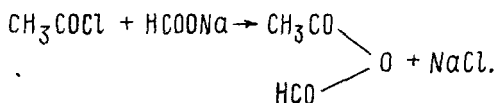
Диметилформамид $HCON(CH_3)_2$ - жидкость с т. плавления - 61° и т. кипения 153°С, является селективным растворителем при выделении ацетилен из газовых смесей (один объем диметилформамида растворяет при 25°С и обычном давлении 31,4 объема ацетилен) и при абсорбции хлористого водорода, SO_2, CO_2 и некоторых других газов. В качестве растворителя диметилформамид применяют при производстве волокна нитрон, а также при синтезе уксусной кислоты из аце-

тилена. Отличается своей универсальностью и термической устойчивостью.

Ангидрид муравьиной кислоты, как уже упоминалось, не известен. Его состав должен быть $(\text{HCO})_2\text{O}$. При попытке получить его из муравьиной кислоты (аналогично получению уксусного ангидрида из уксусной кислоты) неизбежно образуется окись углерода и вода:

$2\text{HCOOH} \rightarrow (\text{HCO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Здесь окись углерода, по-видимому, играет роль кетена. Она с едким натром, как и кетен, способна давать соль (кетен дает ацетат натрия, а окись углерода — формиат натрия). Однако в отличие от кетена, который с уксусной кислотой легко дает уксусный ангидрид, окись углерода с муравьиной кислотой не реагирует и соответствующего ангидрида не дает.

Известен смешанный ангидрид муравьиной и уксусной кислот CH_3COOCHO , который легко образуется при взаимодействии уксусного ангидрида (или хлористого ацетила) с формиатом натрия:



Альдегид муравьиной кислоты (формальдегид) HCHO — бесцветный едкий газ, сжижающийся при -21°C в легкоподвижную жидкость (плотность $0,815 \text{ г/см}^3$ при 20°C), которая замерзает при температуре -92°C . Водный раствор, содержащий около 40% формальдегида, называется формалином. В промышленности формальдегид переводят в полимер — параформальдегид, или параформ $(\text{CH}_2\text{O})_n$ — белый порошок, являющийся, как и формалин, товарной формой формальдегида. При нагревании в присутствии серной кислоты параформ распадается с выделением формальдегида.

Формальдегид получают в больших количествах главным образом дегидрированием метилового спирта, а также путем частичного окисления метана и других природных газов. В последние годы его получают так-

же окислением диметилового эфира — побочного продукта при синтезе метанола.

Формальдегид находит применение во многих отраслях народного хозяйства.

Главным потребителем формальдегида (обычно в виде формалина или параформа) является производство гексаметилентетрамина — $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (уротропина), и которого в больших количествах получают фенолоформальдегидные смолы, а также триметилентринитрамин — мощное бризантное взрывчатое вещество, известное под названием гексоген.

Производство формальдегида (а также формалина и параформа) из метилового спирта подробно описано в лесохимической литературе [10]. Там же можно найти довольно подробные сведения о его свойствах и применении.

Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (мол. масса 74,081) — бесцветная, прозрачная жидкость с резким и неприятным запахом пота. Застывает при -22°C , кипит при $141,1^\circ\text{C}$. Плотность жидкости при 15°C 0,998, при 25°C 0,987 г/см³. Показатель преломления n_D^{20} — 1,3868.

Степень ассоциации пропионовой кислоты в жидкости при температуре замерзания 1,98 и кипения 1,67. В насыщенных парах при температуре кипения степень ее ассоциации равна 1,59.

Упругость паров пропионовой кислоты при разных температурах приводится в табл. 10.

С водой пропионовая кислота смешивается во всех отношениях, давая нераздельно кипящую при 100°C смесь, содержащую 18,7% пропионовой кислоты; образует также азеотропные смеси с ксилолом, стиролом, камфеном, пиненом, парафиновыми углеводородами (т. кип. $138-140^\circ\text{C}$); отрицательный азеотроп образует с пиридином. Водный раствор пропионовой кислоты, имеющий наинизшую точку замерзания (около -30°C), соответствует гидрату состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Других соединений пропионовой кислоты с водой, по-видимому, не существует.

Упругость паров пропионовой кислоты

Темпе- ратура, °С	Упру- гость пара, Па·10 ⁵	Темпе- ратура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵	Темпе- ратура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵
0	0,001	60	0,041	120	0,523
10	0,002	70	0,066	130	0,733
20	0,004	80	0,105	140	0,986
30	0,008	90	0,162	141,1	1,013
40	0,014	100	0,244		
50	0,024	110	0,360		

Кальциевая соль пропионовой кислоты растворяется в воде значительно легче, чем кальциевая соль уксусной кислоты.

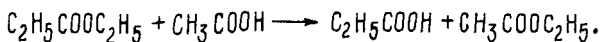
Пропионовая кислота первая в гомологическом ряду проявляет характерное свойство жирных кислот отсаливаться из водных растворов (муравьиная и уксусная кислоты не отсаливаются вовсе). Например, с помощью хлористого кальция или поваренной соли пропионовая кислота из водных растворов всплывает на поверхность в виде масла.

В свободном состоянии пропионовая кислота встречается редко. Наряду с уксусной кислотой находится в потовых выделениях. Образуется при восстановительном брожении яблочнокислого и молочнокислого кальция при помощи бактерий.

В промышленности органического синтеза пропионовая кислота получается окислением пропионового альдегида — продукта переработки этилена и других углеводородов нефти. Окисление производится воздухом в присутствии уксуснокислого марганца. Там же разработаны методы электросинтеза пропионовой кислоты,

а также масляной, изомаляной и изовалериановой кислот окислением соответствующих спиртов на аноде [11].

Производство пропионовой кислоты было освоено также в лесохимической промышленности, где она выпускалась в основном реактивного качества. Здесь ее получали из этилпропионата путем переэтерификации последнего уксусной кислотой:



Исходный этилпропионат в лесохимической промышленности образуется как побочный продукт в производстве этилацетата из сырой уксусной кислоты, в которой пропионовая кислота содержится в количестве до 3,5%.

Данный лесохимический метод разработан сотрудниками ЦНИЛХИ П.Д. Борисовым и И.Ф.Чистовым, а промышленное производство пропионовой кислоты в лесохимии впервые в Советском Союзе было организовано в 1952 г. на Ашинском лесохимическом комбинате. В настоящее время пропионовая кислота производится лишь синтетическим путем.

Пропионовая кислота применяется сравнительно в небольших количествах и главным образом для производства эфиров (пропионатов), используемых в качестве душистых веществ, имеющих более сильный фруктовый запах, чем соответствующие эфиры уксусной кислоты, а также в качестве растворителей, обладающих по сравнению с ацетатами более высокой стойкостью к воде.

Известны и находят применение следующие эфиры — пропионаты:

	Т. кипения °С	Плотность при 20°, г/см ³
Метилпропионат	79,9	0,917
Этилпропионат	99,1	0,895
Этилпропионат, техн.	92–99	~0,884
Пропилпропионат, техн.	118–125	~0,880

Изопропилпропионат	111,3	-
Бутилпропионат, техн.	143-145,8	0,86-0,87
n-Бутилпропионат	146,8	0,875
Амилпропионат, техн.	150-165	

Некоторое количество пропионовой кислоты, как и пропионового ангидрида, применяется в производстве пропионата целлюлозы (аналога ацетилцеллюлозы) и фенолоальдегидных смол.

В виде кальциевой соли пропионовая кислота применяется для консервирования пищевых продуктов.

В последние годы пропионовая кислота применяется также для производства нового гербицида - дихлорпропионата натрия $\text{C}_2\text{H}_3\text{CCl}_2\text{COONa}$ (т.пл. 193-197°C), известного под названием "далалон", эффективно уничтожающего злаковые сорняки в посевах сахарной свеклы и хлопчатника и используемого также в садах и виноградниках для борьбы с однолетними травами.

Производство далалона из пропионовой кислоты было организовано впервые в 1967 г. на Дмитриевском лесохимическом заводе. В настоящее время далалон производится лишь синтетическим путем из синтетической пропионовой кислоты, а также из акрилонитрила через пропионитрил.

Альдегид пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$ (мол. масса 58,078) кипит при 49,1°C; застывает при -81°C. Плотность альдегида 0,807 г/см³ при 20°C. В 100 частях воды растворяется 16,1 части альдегида при 25°C.

Ангидрид пропионовой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO})_2\text{O}$ (мол. масса 130,14) кипит при 167°C; получается синтетически, как и пропионовая кислота, окислением пропионового альдегида.

Масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (мол. масса 88,104) - бесцветная маслянистая жидкость с едким запахом, напоминающим запах уксусной кислоты и прогорклого масла, с кислым жгучим вкусом. Застывает при -7,9°C, кипит при 163,5°C. Плотность жидкости при 0° 0,978, при 15° 0,963, при 25° 0,953 г/см³. Температура вспышки 76,7°C.

Степень ассоциации масляной кислоты: в жидкости при т. замерзания 1,85 и при т. кипения 1,63, а в насыщенных парах при т. кипения 1,55.

Упругость паров масляной кислоты при разных температурах приводится в табл. 11.

С водой масляная кислота смешивается во всех отношениях лишь при нагревании, давая нераздельно кипящую при 99,4°С смесь с содержанием 18,5% масляной кислоты (4,4 моль %). При 20°С смешивается с водой до 25%-ного содержания. Из водных растворов может быть высолена поваренной солью или хлоркальцием. В разбавленном виде имеет неприятный запах пота.

Масляная кислота образует азеотропную смесь с ксилолом, пиненом, фурфуролом. Отрицательный азеотроп образует с циклогексаном.

Таблица 11

Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵
40	0,002	100	0,097	160	0,866
60	0,011	120	0,215	163,5	1,013
80	0,038	140	0,440		

Кальциевая соль масляной кислоты (бутират кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) растворяется в воде значительно труднее, чем кальциевая соль уксусной кислоты. Она также труднее растворяется в горячей воде, чем в холодной. Ее растворимость в 100 г воды при 0° 19,4 г, при 20° 18,2 г, а при 100°С 15,8 г безводной соли. Прозрачный раствор ее мутнеет при нагревании.

Масляная кислота не устойчива по отношению к окислителям. Крепкая азотная кислота окисляет ее в янтарную кислоту; хромовая смесь и кислый раствор перманганата окисляют ее с образованием угольной

и уксусной кислот, щелочной же раствор перманганата окисляет ее до шавелевой кислоты.

В свободном виде масляная кислота находится (вместе с другими жирными кислотами) в прогорклом коровьем масле, в поте, кислой капусте, табачном соке, мясном соке, в соке жужелицы и др.

Масляная кислота образуется при маслянокислом брожении растворов сахара, молочной кислоты и глицерина.

В инвентированном растворе тростникового сахара масляная кислота образуется в больших количествах в присутствии особых плесневых грибков. Она образуется также при загнивании белковых веществ. Технически добывается сбраживанием крахмала, патоки, отбросов сахарного производства (мелассы) и т.п. с помощью бактерий маслянокислого брожения, а также путем окисления бутилового спирта (полученного брожением или методом "оксосинтеза" из пропилена), либо путем окисления масляного альдегида, полученного каталитическим гидрированием кротонового альдегида.

Кроме нормальной масляной кислоты существует также одна изомаляная кислота (иначе — диметилуксусная), имеющая тот же состав, но другое строение молекулы: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — нормальная масляная кислота; $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}-\text{COOH}$ — изомаляная кислота.

Изомаляная кислота застывает при -47°C ; кипит при $154,4^\circ\text{C}$; плотность жидкости при $0^\circ 0,965\text{г/см}^3$, при $20^\circ\text{C} 0,942\text{ г/см}^3$; в воде менее растворима, чем нормальная масляная кислота. Константа диссоциации изомаляной кислоты $1,38 \cdot 10^{-5}$. Водная смесь, содержащая 28,2% изомаляной кислоты (7,4 моль%), является нераздельно кипящей при температуре $99,3^\circ\text{C}$.

Ca — соль изомаляной кислоты кристаллизуется с 5 молекулами воды. Растворимость ее безводной соли 22,4 г в 100 г воды при 20°C .

Изомаляная кислота в свободном состоянии находится в корнях арники и в некоторых сортах хлеба; она входит в состав сложных эфиров, содержащихся во

многих эфирных маслах, при брожении не образуется; получается окислением изобутилового спирта или изо-масляного альдегида синтетически из пропилена.

Обе кислоты — *n*-масляная и изомаляная применяются в различных отраслях промышленности. Так, *n*-масляная кислота применяется главным образом в пищевой и фармацевтической промышленности, а изомаляная — в основном в кожевенной и лакокрасочной.

В последние годы *n*-масляная кислота в значительном количестве применяется для получения ацетобутирата целлюлозы — ценной пластической массы, используемой в основном для изготовления пленок и этролов (формовочных порошков).

В пищевой промышленности *n*-масляную кислоту в виде глицерида добавляют к маргарину для придания ему привкуса натурального сливочного масла.

Значительная доля этих кислот перерабатывается в эфиры (бутираты), из которых находят применение:

	Т. кипения, °С	Плотность, г/см ³ (°С)
Метил- <i>n</i> -бутират	102,3	0,895(20°)
Метилизобутират	92,6	0,887(20°)
Этил- <i>n</i> -бутират	121,3	0,879(20°)
Этилизобутират	111,7	0,882(20°)
Изопропилизобутират	120,8	0,870(15°)
<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	166,4	0,872(15°)
Изобутил- <i>n</i> -бутират	156,9	0,865(15°)
Изобутилизобутират	148,7	0,860(15°)
Бутилбутират, техн.	160–165	0,87–0,88(15°)
<i>n</i> -Амил- <i>n</i> -бутират	185,0	—
Изоамил- <i>n</i> -бутират	178,0	—

Эфиры эти применяются в качестве растворителей, а некоторые из них (в чистом виде) используются для приготовления искусственных фруктовых эссенций и душистых веществ, например этилбутират, имеющий запах абрикосов, и бутилбутират, имеющий запах ананасов.

Нормальный масляный альдегид (бутиральдегид)
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (мол. масса 72,104) — бесцветная жидкость, кипящая при 75°C . Плотность жидкости $0,817 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; т. плавления -36°C . В 100 частях воды растворяется 3,7 части альдегида при 25°C . Хорошо растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях. С водой образует нераздельно кипящую при 68°C смесь, содержащую 9,7% воды. Легко полимеризуется в парамасляный альдегид (т. кип. $210-220^\circ\text{C}$).

Изомасляный альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHO}$ — жидкость, кипящая при 64°C . Плотность $0,794 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; т. плавления -97°C . В 100 частях воды растворяется 8,8 части альдегида. Водная смесь, содержащая 6,7% альдегида, является нераздельно кипящей при $64,3^\circ\text{C}$.

Масляный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ (мол. масса 158,19) — маслянистая жидкость плотностью $0,970 \text{ г/см}^3$ при 20°C с температурой кипения 192°C . Получается, как и масляная кислота, окислением масляного альдегида. Применяется в значительном количестве (совместно с масляной кислотой) в производстве ацетобутирата целлюлозы и эролов.

Валериановая кислота $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (мол. масса 102,130) — бесцветная жидкость, имеющая запах гнилого сыра. Застывает при $-34,5^\circ\text{C}$; кипит при $186,3^\circ\text{C}$. Плотность жидкости при 15° $0,945$, при 25°C $0,934 \text{ г/см}^3$.

Степень ассоциации валериановой кислоты в насыщенных парах при т. кипения 1,50.

Упругость паров валериановой кислоты при разных температурах приводится в табл. 12.

В воде валериановая кислота растворяется слабо. В 100 частях воды растворяется лишь 3,7 части кислоты при температуре 16°C . С повышением температуры растворимость повышается. Водная смесь, содержащая 11% валериановой кислоты, является нераздельно кипящей при температуре $99,8^\circ\text{C}$.

Упругость паров валериановой кислоты

Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵	Температура, °С	Упругость пара, Па·10 ⁵
60	0,004	120	0,094	180	0,853
80	0,013	140	0,210	186,3	1,013
100	0,038	160	0,432		

В свободном виде валериановая кислота находится в балдырьяне, коровнике и других растениях, а также в жире дельфина.

Кроме нормальной валериановой кислоты существуют ее изомеры: изовалериановая, метилэтилуксусная и триметилуксусная кислоты.

Валериановые кислоты имеют следующее строение:

н-валериановая — $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$;

изовалериановая — $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$;

метилэтилуксусная — $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH-COOH}$;

триметилуксусная — $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$.

Последние два изомера валериановой кислоты рассматриваются как уксусная кислота, в которой атомы водорода в метиле замещены различными радикалами.

Из валериановых кислот в технике, а также в медицине наиболее употребительна изовалериановая кислота.

Изовалериановая кислота — маслянистая жидкость с резким характерным запахом валерианы. Температура плавления $-37,6^\circ\text{C}$ (по другим данным $-58,5^\circ\text{C}$), температура кипения $176,7^\circ\text{C}$, плотность жидкости при 15°C 0,937, при 25°C 0,928 г/см³; показатель преломления n_D^{20} 1,4043. В природе находится в виде сложных эфиров в корнях травянистого растения валерианы (*Valeriana officinalis*).

Как и *n*-валериановая кислота, изовалериановая кислота хорошо растворяется в воде лишь при нагревании. Водная смесь, содержащая 18,4% изовалериановой кислоты, является нераздельно кипящей при температуре 99,5°C.

Ca - соль изовалериановой кислоты кристаллизуется с 3 молекулами воды. Растворимость ее безводной соли 21,8 г в 100 г воды при 20°C.

В промышленности изовалериановую кислоту получают окислением оптически не активного изоамилового спирта (изобутилкарбинола) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Изовалериановая кислота применяется как исходный продукт при приготовлении различных лекарств, оказывающих успокаивающее и снотворное действие (бромурал, валидол, борнивал и др.). Значительная часть изовалериановой кислоты перерабатывается в ее изоамиловый эфир (изоамилвалерианат), который применяется в пищевой промышленности как яблочная эссенция.

Эфир изовалериановой кислоты и этилового спирта - этилизовалерианат $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$ имеет т. кипения 134°C, пахнет яблоками. Используется главным образом в парфюмерии.

Нормальную валериановую кислоту получают в промышленности окислением нормального амилового спирта, получаемого из амиленовой фракции переработки нефти. Ее можно получать также из отходов производства адипиновой кислоты при получении последней из фурфурола или бутиленгликоля (бутандиола), а также из циклогексана (окислением циклогексана азотной кислотой).

В последнем случае при удалении монокарбоновых кислот из реакционного раствора ректификацией под вакуумом (100 мм рт. ст. = 0,088 МПа, 70°C) в составе дистиллята находится около 60% *n*-валериановой кислоты, остальное приходится на долю кислот:

уксусной (6%), пропионовой (6%), n-масляной (15%) и n-капроновой (13%)¹.

Метилэтилуксусная кислота — оптически активная жидкость с температурой кипения 174°C. Плотность 0,938 г/см³ при 20°C.

Триметилуксусная кислота — кристаллическое вещество с т. плавления +35,5°C и т. кипения 163,8°C. Плотность жидкости при 50°C 0,905 г/см³.

Обыкновенная валериановая кислота является смесью главным образом изовалериановой кислоты и оптически активной метилэтилуксусной кислоты. Обе кислоты находятся в свободном состоянии в форме сложных эфиров с борнеолом в корнях валерианы и ангелики. Их извлекают из корней горячей водой или перегонкой с водяным паром. Смесью, в которой преобладает изовалериановая кислота, применяется в медицине в качестве успокаивающего средства под названием

Acidum valerianicum. Аналогичную смесь получают окислением амилового спирта (из сивушного масла) хромовой кислотой или перманганатом.

Смесь обыкновенной валериановой кислоты с водой, содержащая 15% изомеров (т. кипения 183,2°C), является нераздельно кипящей при температуре 99,6°C.

Нормальный валериановый альдегид $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ — жидкость плотностью 0,819 г/см³ при 20°C; плавится при -92°C; кипит при 103,4°C. Водная смесь, содержащая 81% n-валерианового альдегида, является нераздельно кипящей при 83°C. Изовалериановый альдегид $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})$ — жидкость плотностью 0,803 г/см³ при 20°C; плавится при -51°C; кипит при 92,5°C. Водная смесь, содержащая 88% изовалерианового альдегида, является нераздельно кипящей при 77°C.

Капроновая кислота $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (мол. масса 116,162) — маслянистая жидкость с кислым запахом пота. Засты-

¹ Весельчакова Т.Л., Преображенский В.А. и др. — Химическая промышленность, 1970, № 4, с. 243-250.

вает при $-1,5^{\circ}$ (по другим данным при $-3,9^{\circ}$); кипит при $205,3^{\circ}\text{C}$ (давление $0,1013 \text{ МПа} = 760 \text{ мм рт.ст.}$) Температура кипения при давлении $0,027 \text{ МПа}$ (20 мм рт.ст.) 115°C . Плотность жидкости при 15°C $0,925$, при 25°C $0,919 \text{ г/см}^3$. В воде растворяется мало (менее 1 части в 100 частях воды при 20°C). Смесь капроновой кислоты с водой, содержащая $7,9\%$ кислоты, является нераздельно кипящей при $99,8^{\circ}\text{C}$.

Ca — соль капроновой кислоты кристаллизуется с одной молекулой воды, растворимость ее безводной соли $2,2 \text{ г}$ в 100 г воды при 20°C .

В свободном виде капроновая кислота находится вместе с другими жирными кислотами в виде сложных глицеридов эфиров в коровьем и козьем маслах, а также в кокосовом масле и некоторых других растительных жирах. Обычно сопровождает масляную кислоту при маслянокислом брожении. Получается при молочнокислом брожении сахаристых веществ.

Изомеров капроновой кислоты должно быть восемь, но известна лишь одна изокапроновая кислота, которую удалось получить искусственным путем из изоамилового спирта — составной части сивушного масла.

Температура плавления изокапроновой кислоты -35°C , температура кипения 199°C ; плотность жидкости при 0° $0,922$, при 15° $0,915 \text{ г/см}^3$.

Капроновые кислоты имеют строение: n-капроновая (гексановая) кислота — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$; изокапроновая кислота — $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH-COOH}$.

Нормальный капроновый альдегид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ — жидкость плотностью $0,834 \text{ г/см}^3$ (при 20°C); кипит при 129°C .

Важнейшие физические константы кислот гомологов.

В табл. 13 приведены некоторые физические величины уксусной кислоты и гомологов.

Физические величины уксусной кислоты и гомологов

Наименование физических величин	Муравьиная кислота НСООН	Уксусная кислота СН ₃ СООН	Пропионовая кислота СН ₃ (СН ₂)СООН
Молекулярная масса	46,03	60,05	74,08
Температура замерзания, °С	+8,4	+16,63	-22
Температура кипения при давлении 0,1013 МПа, °С	100,8	118,5	141,1
Плотность жидкости при 0°, г/см ³	1,2441(усл.)	1,0724(усл.)	1,013
То же при 20°, г/см ³	1,2196	1,0492	0,993
Константа диссоциации в водном растворе при 25°С, мол/л	1,772·10 ⁻⁴	1,754·10 ⁻⁵	1,34·10 ⁻⁵
Коэффициент теплопроводности при 20-100°С Дж/см.с.град, 10 ⁻³	0,352-0,428	0,259-0,302	0,222-0,272
Теплота испарения при температуре кипения, кДж/кг	503	407	415
Теплоемкость жидкости при 20-100° (средняя), кДж/кг·град	2,23	2,21	2,20

Наименование физических величин	Муравьиная кислота НСООН	Уксусная кислота	Пропионовая кислота
Коэффициент объемного расширения жидкости при 20°, 1000 α	1,221	1,123	1,150
Вязкость при 25°, МН·с/м ² (пуазы)	0,0162	0,0113	0,0103
Теплота сгорания, кДж/кг	5720	14540	20660
Показатель преломления n_D^{20}	1,3714	1,3719	1,3868
Диэлектрическая проницаемость при 20°, ε	47,87	6,15	8,27
Дипольный момент:			
$M_{Dp} \cdot 10^{18}$ (эл.-ст.ед.см.)	0,40	0,28	0,23
	1,19	0,83	0,68
Коэффициент диффузии паров в воздухе при 15°, см ² /с	0,1020	0,0884	0,0829
Поверхностное натяжение при 20°, Дж/м ²	0,0376	0,02742	0,0267
Криоскопическая константа	2,80	3,90	-
Эбуллиоскопическая константа	2,96	2,53	3,43
Критическая температура, °С	305	321,6	339,5
Критическое давление, МПа	-	5,794	5,369
Критическая плотность, г/см ³	-	0,3506	0,315
Коэффициент Фрейндлиха (адсорбция из водных растворов)	0,546	0,238	0,111

Наименование физических величин	Масляная кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Валериановая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Капроновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Вода H_2O
Молекулярная масса	88,11	102,14	116,16	18,02
Температура замерзания, °С	-7,9	-34,5	-1,5	0
Температура кипения при давлении 0,1013 МПа, °С	163,5	186,3	205,3	100
Плотность жидкости при 0°, г/см ³	0,978	0,956	0,935	0,9999
То же при 20°, г/см ³	0,952	0,939	0,922	0,9982
Константа диссоциации в водном растворе при 25°С, мол/л	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	-
Коэффициент теплопроводности при 20-100°С, ДЖ/см.с. град, 10^{-3}	0,213-0,256	0,197-0,218	0,180-0,218	0,765-0,940
Теплота испарения при температуре кипения, кДж/кг	478	432	356	2260

Наименование физических величин	Масляная кислота	Валериановая кислота	Капроновая кислота	Вода
Теплоемкость жидкости при 20-100° (средняя), кДж/кг·град	2,19	2,18	2,18	4,20
Коэффициент объемного расширения жидкости при 20°, 1000 α	0,983	0,966	0,950	0,18
Вязкость при 25°, МН·с/м ² (пуазы)	0,0140	0,0205	-	0,0089
Теплота сгорания, кДж/кг	24700	27900	30300	-
Показатель преломления n^{20}	1,3979	1,4086	1,4138	1,333
Диэлектрическая проницаемость при 20°, ε	2,4	2,67	-	81,70
Дипольный момент: $M_{10^{-29}}$ Кл·м	0,21	0,21	-	0,61
M 10 ¹⁸ (эл.-ст.ед.см.)	0,63	0,63	-	1,84
Коэффициент диффузии паров в воздухе при 15°, см ² /с	0,0670	0,0500	0,0500	0,2240

Наименование физических величин	Масляная кислота	Валериановая кислота	Капроновая кислота	Вода
Поверхностное натяжение при 20°, Дж/м ²	0,0272	-	0,0275	0,07275
Криоскопическая константа	-	-	-	1,85
Эбуллиоскопическая константа	3,32	-	-	0,52
Критическая температура, °С	355,0	379,0	381,0	374,0
Критическое давление, МПа	5,28	-	-	22,134
Критическая плотность, г/см ³	0,302	-	-	0,324
Коэффициент Фрейндлиха (адсорбция из водных растворов)	0,056	0,032	0,020	-

Для сравнения свойств уксусной кислоты со свойствами ее гомологов в таблице представлены только нормальные кислоты.

Соответствующие константы приведены также для воды, поскольку вода является постоянным компонентом, присутствующим в первичных продуктах, а также в продуктах, встречающихся в процессе разделения кислот-гомологов.

ГЛАВА 2. ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Характеристика исходного первичного продукта (жижки) [10, 11]

Жижка, или подсмольная вода, представляющая собой конденсат, выделенный из парогазов термического разложения древесины, состоит из водного раствора большого количества органических веществ, из которых главными являются уксусная кислота, метиловый спирт, метилацетат, ацетон и смолы. Последние в основном выделяются при отстаивании сырой жижки (нижний слой — тяжелые или отстойные смолы, верхний слой — легкие смоляные масла). Однако значительная часть смол остается в отстоявшейся жижке в растворенном состоянии благодаря присутствию в жижке уксусной кислоты и других веществ, растворяющих смолу.

Плотность сырой жижки до отстаивания 1,035–1,045, а после отстаивания 1,02–1,03 г/см³ (при 20°С).

Состав жижки зависит от породы и качества переугливаемой древесины, ее влажности и условий ведения процесса переугливания.

В табл. 14 приводится примерный состав сырой жижки при разложении древесины березы и ели при

влажности 20-25% (воздушносухих) в вертикальных непрерывно действующих ретортах.

Таблица 14

Состав сырой жижки, %

Компоненты	Из березы	Из ели
Кислоты (в пересчете на уксусную)	10,00	5,20
В том числе:		
уксусная	8,90	4,60
муравьиная	0,60	0,27
пропионовая	0,40	0,18
масляная и другие летучие и нелетучие кислоты	0,10	0,15
Ненасыщенные (непредельные) соединения	0,25	0,20
Метиловый и другие спирты	2,45	1,13
Метилацетат и другие сложные эфиры	0,70	0,41
Ацетон и другие кетоны	0,65	0,47
Формальдегид и другие альдегиды	0,40	0,13
Смола растворенная	5,30	6,20
Смола отстойная	8,40	7,10
Легкие (всплывные) масла	0,05	0,06
Вода (по разности)	71,80	79,10
	Всего 100,0	100,0

При переугливание воздушносухих березовых дров выход дистиллята из одного складочного кубометра составляет 240-260 кг, а при переугливание еловых (менее плотных) 190-200 кг.

Таким образом, выход уксусной кислоты с жижкой из 1 скл.м³ дров составляет 21,4-23,2 кг из бере-

зовых и 8,8–9,2 кг из еловых дров. Поэтому еловые дрова, так же как и дрова других хвойных пород, в производстве уксусной кислоты не используются. Они используются лишь при печном углежжении или при других способах переработки, когда уксусная кислота получается не как целевой, а как побочный продукт.

При переуглиивании осиновых дров выход дистиллята из 1 скл.м³ почти одинаков с выходом из еловых дров, однако состав дистиллята из осиновых дров не отличается от состава дистиллята, получаемого при переуглиивании березовых дров.

На практике в уксуснокислотном производстве используются главным образом береза и бук, частично допускается осина и некоторые другие лиственные породы. В этом случае различен лишь выход дистиллята, а его состав колеблется в незначительных пределах.

При переуглиивании дров с влажностью 30–35% выход дистиллята по сравнению с воздушносухими увеличивается на 17–20%, а при переуглиивании искусственно высушенных (до 8–10%) – выход дистиллята уменьшается против воздушносухих на 25–30%. При этом кислотность жижки соответственно изменяется, но общий выход уксусной кислоты и других продуктов из 1 скл.м³ почти не изменяется.

После отстаивания от смол (а иногда без отстаивания) сырая жижка поступает на обесспиртовывание в ректификационном аппарате. При этом из жижки выделяются метиловый спирт, ацетон, метилацетат и другие легколетучие компоненты.

При охлаждении и отстаивании обесспиртованной жижки выделяется дополнительное количество смол.

При экстрагировании уксусной кислоты диэтиловым (серным) эфиром обесспиртованную жижку перегоняли с целью освобождения от основной массы смол. При экстрагировании этилацетатом жижка поступает как в обесспиртованном, так и в перегнанном виде и даже в сыром виде (необесспиртованной и необессмоленной).

Для извлечения уксусной кислоты азеотропными методами жижка поступает в обесспиртованном, а иногда и в обессмоленном виде.

Составы жижки и способы ее переработки на разных лесохимических предприятиях описаны М.А. Шабуровым и А.М. Чащиным в специальном обзоре [13].

Плотность обесспиртованной (неперегнанной) жижки 1,025–1,035, а обесспиртованной и₃ обессмоленной (перегнанной) – 1,010–1,015 г/см³ (при 20°C).

Если обесспиртованную (неперегнанную) жижку не нейтрализуют известью, то получают "черный" древесноуксусный порошок, содержащий большое количество смол. Если же нейтрализуют жижку обесспиртованную и перегнанную, то получают "серый" древесноуксусный порошок. Оба порошка являются полупродуктами и перерабатываются исключительно в производстве уксусной кислоты. Ранее (до 1930 г.) часть серого порошка перерабатывалась для получения ацетона.

Выход древесноуксусного порошка, производство которого сосредоточено на небольших заводах местной промышленности, колеблется в широких пределах из-за разных условий переугливания, улавливания продуктов и их переработки. Кроме того, на таких заводах возможно значительное снижение качества дров при неправильном и длительном хранении их на лесосеках и открытых складах вследствие заболевания древесины, а это приводит к снижению кислотности жижки и, следовательно, к снижению выходов древесноуксусного порошка.

По давним наблюдениям И.И. Штафинского, свежезаготовленные березовые дрова при хорошо проведенном процессе дают до 34 кг серого 80%-ного порошка или до 43,6 кг черного 60%-ного порошка, а пролежавшие на лесосеке или на складе 1,5 года дают примерно на 25% меньше, т.е. не более 25,5 кг серого или 32,7 кг черного порошка из 1 скл.м³.

Уменьшение выхода объясняется снижением содержания ацетильных групп в химическом составе древесины в связи с ее заболеванием.

Выход древесноуксусного порошка из осиновых дров, по данным К.И. Ногина, составляет 76,7% против выхода из березовых дров.

Хвойная древесина меньше подвержена заболеванию, чем лиственная. Тем не менее из еловых дров можно получить лишь 40–45% от выхода порошка из березовых дров.

Жижку в последние годы все меньше стали перерабатывать для получения древесноуксусного порошка ввиду нерентабельности этого производства. Для этого чаще используют непосредственно парогазы углевыжигательных печей, поглощая уксусную кислоту растворами уксуснокислого кальция с последующей нейтрализацией полученных кислых растворов известью.

Нейтральные растворы ацетата кальция затем упаривают, соль кристаллизуют и высушивают. Иногда растворы обезвоживают в специальных пульверизационных сушилках.

Выход 60%-ного древесноуксусного порошка на наиболее совершенных углевыжигательных печах системы В.Н. Козлова из 1 скл.м³ переугленной березовой древесины равен 36 кг, осиновой 17, сосновой 15, еловой 13 кг.

В 1960–1965 гг. уксусно-кальциевого порошка ежегодно вырабатывалось 18–20 тыс. т (в 100%-ном выражении) [14]. В последние годы выработка его путем термического разложения древесины значительно сократилась главным образом за счет остановки газогенераторных станций на металлургических и стекольных заводах в связи с переводом основных производств на природный газ.

Новыми крупными производителями уксуснокальциевого порошка являются гидролизно-фурфурольные предприятия.

Извлечение уксусной кислоты из жижки экстрагированием

В этом методе экстрагирующими веществами являются этилацетат или смесь этилацетата с изопропил-

ацетатом, т.е. такие растворители, которые кипят при температуре ниже, чем уксусная кислота (этилацетат при $77,1^{\circ}\text{C}$, изопропилацетат при $88,4^{\circ}\text{C}$).

Применявшийся ранее диэтиловый (серный) эфир в настоящее время не используется ввиду его исключительно высокой пожаро- и взрывоопасности. В лесохимической промышленности СССР при извлечении уксусной кислоты из жижки используется этилацетат (экстрагент собственного производства) либо его смесь со спиртовыми продуктами.

Экстрагирование, как правило, осуществляют из обесспиртованной и перегнанной жижки. Однако при использовании этилацетата жижка может поступать на экстрагирование как в перегнанном, так и в неперегнанном виде.

Принципиальной разницы в технологическом оформлении процесса экстракции из перегнанной и неперегнанной жижки не существует.

Технологическая схема экстрагирования. На рис. 6 показана общая схема выделения концентрированной уксусной кислоты из обесспиртованной жижки экстрагированием с помощью этилацетата.

Жижка, освобожденная от спиртов, т.е. кислая вода, поступает в охлажденном виде в верхнюю часть колонны-скруббера 3, наполненной керамиковыми кольцами. Эта колонна-скруббер служит для улавливания паров эфира, отсасываемых из воздушных линий различных аппаратов. Улавливание паров эфира производится кислой водой, поступающей в переработку, которая стекает по насадке колонны-скруббера в противотоке с парами эфира. Для улавливания паров эфира из воздушных линий вместо скрубберов устанавливают также конденсаторы, охлаждаемые рассолом от холодильной установки.

Поглотив пары эфира, кислая вода перетекает через напорный бачок 4 в экстрактор 8 (на схеме показан экстрактор колонного типа), в нижнюю часть которого из сборника 5 через напорный бачок 7 поступает эфир

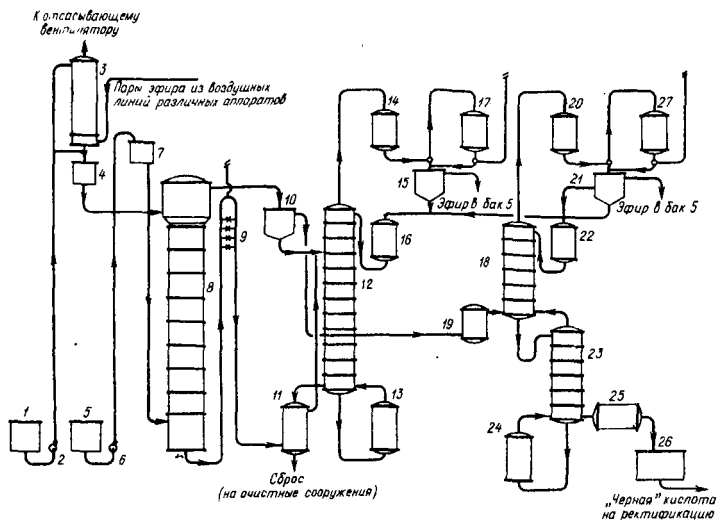


Рис. 6. Схема извлечения уксусной кислоты легкокипящим экстрагентом:

1 - емкость для жижки; 2, 6 - центробежные насосы; 3 - насадочная колонна-скруббер (абсорбер) для поглощения паров эфира; 4, 7 - напорные бачки; 5 - сборник (емкость для эфира); 8 - экстрактор; 9 - гребенка; 10, 15, 21 - флорентины; 11, 16, 19, 22 - подогреватели (теплообменники); 12, 18, 23 - ректификационные колонны; 13, 24 - каландрии (испарители); 14, 17, 20, 27 - конденсаторы; 25 - холодильник; 26 - емкость для "черной" кислоты

в количестве 1,2-1,3 объема этилацетата на 1 объем кислой воды.

В экстракторе эфир и кислая вода, обладающие различными плотностями, движутся противотоком друг к другу (жижка перемещается сверху вниз, а этилацетат - снизу вверх). При этом эфир извлекает из кислой воды уксусную кислоту и ее гомологи, а также смолистые и прочие органические вещества. Эфирный раствор

уксусной кислоты (экстракт) направляется из верхней части экстрактора во флорентину 10 на дополнительное отстаивание, а водный остаток (эфировода), вытекающий из нижней части экстрактора, содержащий 7-8% эфира, направляется через гребенку 9 и теплообменник 11 в ректификационную колонну 12 для регенерации эфира.

Гребенка 9 предназначена для того, чтобы установить в экстракторе поверхность раздела двух жидкостей на заданном уровне. Чем выше уровень жидкости, тем длиннее путь, на котором идет экстракция уксусной кислоты из кислой воды эфиром, и тем выше процентное содержание уксусной кислоты в эфирокислоте. Если в водном остатке содержится повышенное количество кислот вместо обычных 0,2-0,3%, его перекачивают отдельным насосом через напорный бачок 4 опять в верхнюю часть экстрактора для повторного экстрагирования.

Отогранный эфир из холодильника поступает через флорентину 15 в сборник 5, а водный остаток, освобожденный от эфира, спускают на очистные сооружения. Для контроля за содержанием эфира в сточных водах берут (через контрольный холодильник) пробы жидкости с нижних тарелок колонны 12.

На некоторых предприятиях устанавливают два взаимозаменяемых эфироводных аппарата, из которых один используют для отгонки из эфироводы этилового спирта. Последний накапливается в системе в связи с омылением этилформиата; кроме того, свежий экстрагент содержит до 5% этилового спирта, который в процессе экстракции отмывается и переходит в эфироводу.

Эфирный раствор уксусной кислоты (эфироуксусная кислота), содержащий 3,5-4,5% уксусной кислоты и некоторое количество воды, поступает из флорентины 10 в испаритель 19, откуда пары направляются в укрепляющую ректификационную колонну 18 эфирокислотного аппарата. Отгоняющиеся пары эфира конденсируют, и жидкий эфир

из холодильника 20 поступает через флорентину 21 в сборник 5.

Раствор эфира в уксусной кислоте из укрепляющей колонны 18 стекает в исчерпывающую ректификационную колонну 23, где отгоняются остатки эфира. Окончательное освобождение кислоты от эфира происходит в испарителе 24. Полученная черная уксусная кислота в горячем виде поступает через холодильник 25 в сборник 26.

Черную уксусную кислоту, имеющую общую кислотность от 55 до 70% (в зависимости от ряда условий), подвергают далее фракционированной разгонке на ректификационном аппарате периодического или непрерывного действия.

При ректификации в периодически действующем аппарате получают следующие фракции:

фракцию слабой уксусной кислоты, содержащую легкие древесные масла;

промежуточную фракцию концентрацией около 60%, содержащую муравьиную кислоту и часть высших гомологов уксусной кислоты; концентрированную уксусную кислоту (около 80% $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$); ледяную уксусную кислоту; хвостовую фракцию, содержащую тяжелые древесные масла.

Первую фракцию после отделения масел возвращают на экстрагирование; вторая фракция (60%-ная $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$) идет на разлив как готовый технический продукт, а концентрированную и ледяную уксусную кислоты подвергают дальнейшей очистке путем повторной ректификации, которую осуществляют обычно в ректификационных аппаратах непрерывного действия.

Чернокислотные аппараты непрерывного действия на заводах СССР в настоящее время вырабатывают главным образом техническую уксусную кислоту, идущую для производства пищевой уксусной кислоты и этилацетата.

Смолистые остатки, остающиеся в кубах в количестве от 15 до 30% от массы черной кислоты, подвергают в особых аппаратах отдувке острым паром с целью извлечения из них остатков уксусной кислоты, а

также ее гомологов — пропионовой и масляной кислот. После отгонки летучих кислот смолистые остатки идут на дальнейшую переработку.

Расход пара при этом способе извлечения уксусной кислоты составляет 2,2 кг на 1 кг перерабатываемой жижки при кислотности последней 8%.

Краткая характеристика основных аппаратов этого метода и описание их работы приведены ниже.

Характеристика основных аппаратов. Экстрактор.

Наиболее распространенным типом экстракторов в этом методе является колонный экстрактор, работающий непрерывно. До 1972 г. в лесохимической промышленности применялись главным образом дископалочные экстракторы, имеющие тарелки двух типов. Одни тарелки с отверстиями в центре плотно примыкают к стенкам экстрактора (тарелка-полка), другие же на периферии не доходят до стенки колонны, вследствие чего получается кольцо для прохода жидкости (тарелка-диск). Чередуясь между собой, тарелки создают зигзагообразный путь протекающей жидкости и тем самым условия для контакта эфира с жижкой.

В настоящее время подобные экстракторы уступили место более эффективным ситчатым экстракторам. На рис. 7 показан ситчатый экстрактор, работающий на Ашинском ЛХК. Его общая высота около 18 м, высота рабочей части 11,2 м, внутренний диаметр 1200 мм, площадь сечения 1,13 м². Диаметр верхней флорентины 2095 мм, ее высота 3140 мм. В экстракторе установлено 36 ситчатых тарелок. Каждая тарелка имеет 4030 отверстий диаметром 4 мм (шаг разметки отверстий 16 мм).

Благодаря большому свободному сечению ситчатый экстрактор имеет почти в два раза большую производительность по сравнению с дископалочным экстрактором. Ситчатые тарелки создают лучшие условия для массообмена противоточных фаз и поэтому ситчатый экстрактор имеет большую эффективность, т.е. при одинаковой высоте имеет большее число теоретических ступеней экстракции, что позволяет уменьшить соот-

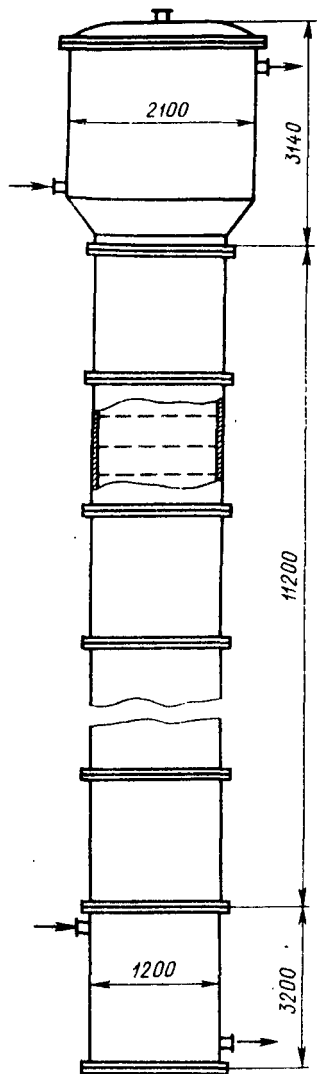


Рис. 7. Ситчатый экстрактор для извлечения уксусной кислоты из жижки

ношение экстрагент-жижка. Кроме того, ситчатый экстрактор прост в изготовлении и эксплуатации, надежен в работе. Таким образом, размеры и конструк-

ция экстрактора позволили снизить эксплуатационные и энергетические затраты на переработку жижки.

В настоящее время фактическое соотношение этилацетат-жижка на Ашинском ЛХК поддерживается на уровне 1,2-1,3:1,0 (для дискополочного оно поддерживалось на уровне 1,6-1,7:1,0 при условии одинаковой кислотности рафината, равной 0,15-0,20%).

В экстрактор указанного выше размера поступает кислая вода со скоростью 6,0-8,0 т/ч. Сюда же поступает головная фракция из кислоторектификационного аппарата.

Такого же типа, но еще более мощные экстракторы установлены на вновь построенном Моломском лесохимическом заводе. При той же высоте рабочей части их внутренний диаметр 1400 мм, а площадь сечения 1,54 м².

Общее содержание кислот в кислой воде (перегнанной жижке), поступающей в экстракторы, 9-11%. Кроме того, в ней содержатся фенолы в количестве 0,8-1,1%, нейтральные масла 0,4-0,7%, фурфурол 0,5-0,8% и другие примеси. Нелетучий остаток составляет 0,2-0,5%. Из кислот, содержащихся в кислой воде, около 88% приходится на уксусную, 5-6% на пропионовую и масляную и около 4% на муравьиную. Перед поступлением в экстрактор кислая вода предварительно отстаивается от масел.

Полученный экстракт (эфиро-кислота) содержит кислот 5-6%, воды 7-8%, эфира 83-85%, смолистых и других органических веществ 2,5-3,5% (в зависимости от состава перерабатываемой кислой воды).

Водный остаток (эфировода), выходящий из экстрактора, содержит уксусной кислоты и гомологов 0,2-0,3% и эфира 7-8%. Указанную кислотность эфироводы устанавливают путем регулирования скоростей подачи эфира и кислой воды.

Коэффициент извлечения кислот-гомологов из обесспиртованной и обессмоленной жижки достигает 97-98%, а коэффициент извлечения уксусной кислоты из

кислой воды составляет около 95%. Потери происходят в основном за счет нелетучих кислот, остающихся в эфире.

Эфинокислотный аппарат (отгонка эфира из экстракта). Эфинокислотный аппарат является непрерывным. Он состоит из подогревателя, исчерпывающей и укрепляющей ректификационных колонн, каландрии, системы конденсации и флорентийского сосуда.

Каждая колонна имеет по 15 тарелок колпачкового типа при высоте колонны 3,0—4,0 м. Конденсатор состоит обычно из семи отдельных секций. На случай неполной конденсации за семикорпусным конденсатором устанавливают дополнительный вертикальный конденсатор-холодильник.

Цель эфинокислотного аппарата не только отделить экстрагент от кислоты, но и удалить растворенную в экстракте воду. И так как этилацетат образует с водой азеотропную смесь, содержащую 8,2% воды, то аппарат этот работает в основном по принципу азеотропной ректификации. При содержании в эфинокислоте 83—85% этилацетата и 7—8% воды основная масса воды отгоняется с эфиром практически без флегмы. Лишь часть воды удерживается кислотами и смолами в виде гидратной воды или в виде других азеотропов, кипящих при более высоких температурах. Эфинокислоту подогревают насыщенным паром давлением до 0,3 МПа (2 ати). В каландрию исчерпывающей колонны подают насыщенный пар давлением до 0,9 МПа (8 ати).

Температуру в эфинокислотном аппарате поддерживают: в верху ректификационной колонны 71—78°C, в низу исчерпывающей колонны 125°C, в каландрии до 140°C. Расход пара составляет около 0,3 т на 1 т эфинокислоты. В результате на эфинокислотном аппарате получается черная кислота с содержанием кислот 65—70% при условии работы с достаточно чистым этилацетатом на перегнанной жижке. При других условиях содержание кислот в черной кислоте снижается до 53% и ниже.

Отогнанный эфир содержит кислоты 0,03–0,1%.

Производительность эфирокислотного аппарата, у которого ректификационная колонна имеет диаметр 1,2 м, составляет 7,5–8 т эфирокислоты в час.

Эфироводный аппарат (отгонка эфира от водного остатка – экстракции эфироводы). Эфироводный аппарат, так же как и эфирокислотный аппарат, является непрерывным. Он состоит из подогревателя, ректификационной колонны, каландрии, конденсационной системы и флорентийского сосуда.

Исчерпывающая и укрепляющая части колонны, соединенные в общий колонный аппарат, имеют тарелки колпачкового типа, из которых 15 находятся в исчерпывающей части колонны и 10 в укрепляющей части. Иногда ввод эфироводы в колонну переносят в более высокое положение, оставляя для укрепляющей части колонны лишь 4 тарелки. Если же экстрагентом является чистый этилацетат, то необходимость в укрепляющей части колонны отпадает вовсе. В этом случае во всей колонне бывает достаточно 15 тарелок.

Для более полного извлечения экстрагента колонну иногда обогревают острым паром, поддерживая температуру в низу колонны 100°C.

Конденсационное устройство у эфироводного аппарата аналогично описанной выше конструкции конденсаторов при эфирокислотном аппарате.

Эфироводный раствор, содержащий 8–9% эфира (растворимость чистого этилацетата в воде 8,6%), при испарении образует азеотропную смесь, содержащую 91,8% эфира и лишь 8,2% воды. Эта смесь легко отделяется от основной массы воды в верхней части колонны и в виде конденсата стекает в флорентину. И так как растворимость воды в эфире при обычной температуре не велика (3,3% при 25°C), то конденсат расслаивается. В результате верхний (эфирный) слой, содержащий около 3,3% воды возвращается в процесс как экстрагент, а нижний (водный) слой, содержащий около 8,6% эфира, возвращается в колонну в качестве флегмы.

На некоторых предприятиях эфироводный аппарат состоит из двух ректификационных колонн. Первая предназначена для регенерации растворенного этилацетата, а вторая для извлечения спиртов, в частности этанола, присутствующего в исходном этилацетате до 5% и накапливающегося в системе в связи с омылением этилформиата.

После отгонки эфира из эфироводы остается отбросная вода, с содержанием кислот 0,2–0,3%. Из кислот, содержащихся в отбросной воде, 81–87% приходится на уксусную кислоту, 8,1–9,1% на муравьиную и 2,1–2,3% на пропионовую. Содержание в отбросной воде эфира не допускается.

Температура отбросной воды в обоих случаях 100°C. Тепло отбросной воды используют для подогрева эфироводы перед поступлением ее в эфироводный аппарат.

При работе с этилацетатом вода, сбрасываемая из эфироводного аппарата, загрязнена меньше, чем это было при работе с серным эфиром. Тем не менее вся сбрасываемая вода проходит специальную очистительную установку, прежде чем выпустить ее в канализацию и водоем.

Наиболее загрязненной получается сточная вода при экстракции неперегнанной жижки.

Нормальная производительность эфироводного аппарата, имеющего диаметр ректификационной колонны 0,9 м, а исчерпывающей 1,2 м, составляет 7–8 т эфироводы в час. Расход пара составляет 0,2 т на 1 т эфироводы.

Об экстракции сырой (неперегнанной) жижки. На некоторых предприятиях вследствие нерентабельности производства метанола и высокой энергоемкости процесса обессмоливания жижки уксусную кислоту извлекают экстракцией из необесспиртованной и необессмоленной жижки. Этот процесс извлечения уксусной кислоты мало чем отличается от описанного выше. Разница заключается лишь в том, что в процессе экстракции из сырой жижки извлекается большое количество

органических соединений, как легко, так и тяжелокипящих. Если тяжелокипящие соединения не оказывают существенного влияния на процесс экстракции и сосредоточиваются главным образом в черной кислоте, то легкокипящие вещества концентрируются в экстрагенте, изменяя его свойства. В табл. 15 приведен состав экстрагента, выделенного отдельно из эфирокислоты и эфироводы, а также выведенного из системы для замены его свежим этилацетатом.

Таблица 15

Состав экстрагента, образующегося в процессе экстракции сырой жижки этилацетатом

Компонент	Состав, %		
	эфира, выделенного из эфирокислоты	эфира, выделенного из эфироводы	общий оборотный экстрагент
Ацетальдегид	0,9	8,1	1,8
Метилформиат	0,6	1,1	0,7
Этилформиат	0,3	-	0,3
Метилацетат	27,6	22,3	26,9
Ацетон	9,0	19,8	10,4
Этилацетат	34,3	12,8	31,6
Метанол и метилэтилкетон	7,8	22,2	9,7
Этанол	0,8	0,7	0,8
Диэтилкетон	7,1	7,5	7,2
Этилпропилкетон и пропанол	5,7	2,1	5,2
Неидентифицированные компоненты	5,9	2,4	5,4

Почти все компоненты, входящие в состав образовавшегося сложного экстрагента, хорошо растворимы в воде. Накопление их в экстрагенте способствует увеличению содержания воды в эфирокислоте. Наступа-

ет момент, когда экстрагент из-за высокой взаимной растворимости не может выполнять функции экстрагента. В этом случае приходится всю сложную смесь выводить из системы и закачивать свежий этилацетат. Такая цикличность отрицательно сказывается на всем процессе извлечения уксусной кислоты, а многокомпонентность экстрагента усложняет его регенерацию из рафината.

Для обеспечения ритмичности процесса экстракции предложено экстрагент, выделенный из рафината на эфироводном аппарате, подвергнуть ректификации с целью отделения основных количеств ацетальдегида, ацетона, метанола и других легкокипящих веществ, а фракцию, содержащую метилацетат, этилацетат, низкомолекулярные кетоны, возвращать в процесс. Вывод из системы легкокипящих веществ, полностью растворимых в воде, позволяет стабилизировать состав экстрагента и тем самым улучшить технологию всего процесса.

Экстрагирование уксусной кислоты из сырой жижки оказалось намного выгоднее, чем экстрагирование с предварительным обесспиртовыванием и обессмоливанием жижки. Сокращаются энергетические затраты и затраты, связанные с приобретением оборудования и его содержанием. Особенно энергоемкой стадией является испарение жижки (обессмоливание) в трехкорпусных выпарных аппаратах. Эти аппараты имеют большие габариты и часто засмоляются в процессе работы. Расход пара при испарении тонны жижки составляет 0,6т.

Одновременно сокращаются затраты, связанные с расходом экстрагента. При экстракции этилацетатом обесспиртованной и обессмоленной жижки расход экстрагента составляет от 30 до 50 кг на тонну технической кислоты. Расход этилацетата при экстрагировании уксусной кислоты из сырой жижки (по данным Азинского ЛХЗ, где используется этот способ) составляет 10-20 кг на тонну технической кислоты.

Основным недостатком этого метода является большая загрязненность сточных вод. Если загрязненность сбросной воды при переработке жижки с предваритель-

ным обесспиртовыванием и обессмоливанием по оценке химического поглощения кислорода (ХПК) составляет 10–18 тыс. мг на литр, то по данной технологии ХПК составляет от 30 до 70 тыс. мг кислорода на литр. Такие загрязненные сточные воды весьма трудно очищать биохимическим методом — наиболее дешевым из существующих в настоящее время. Поэтому очистку сточных вод проводят другими методами. На Амзинском ЛХЗ сточные воды “сжигают” в специальной печи. Эти стоки всегда содержат часть смолы. Другая часть смолы попадает в черную кислоту, что в какой-то степени ухудшает процесс ее разделения. Однако недостатки эти преодолеваются.

Французский инженер Гюино еще в 1929 году предложил и применил в производстве несколько иной способ экстрагирования уксусной кислоты из сырой жижки. Используя значительно более высокую экстрагирующую способность этилацетата по отношению к смолам и гомологам уксусной кислоты, чем по отношению к самой уксусной кислоте, он предложил проводить экстрагирование сырой жижки в два приема. Сначала небольшим количеством этилацетата извлекать смолы и гомологи уксусной кислоты, а затем уксусную кислоту. Предварительную экстракцию он назвал форэкстракцией.

В методе Гюино жижка перед форэкстракцией не обесспиртовывается и не перегоняется. Процесс протекает следующим образом.

Отстоявшаяся жижка поступает для предварительной экстракции в два последовательно работающих экстракционных агрегата. Этилацетата в этой стадии расходуется 0,25 объема на 1 объем жижки.

Полученный кислый смолистый экстракт передают на разгонку в колонну, в которой отгоняют воду и этилацетат. Обезвоженная кислая смола поступает в другую колонну, куда одновременно вводят пары бензина, которые с уксусной кислотой образуют азеотропную смесь, кипящую при 95°C , вследствие чего смолу удается освободить от кислот при нагревании не выше $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Для более полного извлечения кислот че-

рез смолу пропускают острый пар. Конденсат, выходящий из холодильника, расслаивается во флорентийском сосуде на два слоя — бензин (верхний слой) и водный раствор кислоты 50–60%—ного содержания (нижний слой).

Обессмоленная жижка поступает далее в основные экстракционные агрегаты, работающие также последовательно.

Полученный кислый экстракт направляют на разгонку в ректификационную колонну, причем конденсат, образующийся при конденсации паров, выходящих из этой колонны, разделяется во флорентийском сосуде на этилацетат (верхний слой), который поступает для повторного использования, и водный (нижний) слой, содержащий метиловый спирт, ацетон и этилацетат. Водный слой поступает в спиртовую колонну для выделения метилового спирта и этилацетата.

Сырая уксусная кислота, выделенная из кислого экстракта, концентрируется в исчерпывающей колонне до 70–80%.

При отгонке этилацетата в него попадает некоторое количество метилового спирта, что в дальнейшем затрудняет разделение конденсата во флорентийском сосуде. Это является слабым местом описанного метода. Кроме того, использование бензина для лучшего отделения кислоты от смолы также создает известные затруднения и усложняет установку. Тем не менее этот метод благодаря значительной экономии в расходе пара, по-видимому, находит применение в зарубежной промышленности.

В Советском Союзе двухступенчатая (фракционированная) экстракция из обесспиртованной жижки была опробована на одном из заводов лесохимической промышленности, но не получила распространения. В производстве получило распространение экстрагирование сырой жижки в один прием, как это было описано выше.

Переработка черной кислоты с выделением технической уксусной кислоты

Черная кислота, поступающая на ректификацию, может содержать от 50 до 70% уксусной кислоты и гомологов. Кроме того, черная кислота содержит смолы, альдегиды, кетоны, фенолы, оксикислоты и другие органические вещества, а также некоторое количество воды.

Соотношение кислот в черной кислоте мало отличается от соотношения кислот в кислой воде, поступающей на экстрагирование.

Примерный состав черной кислоты, получаемой на лесохимических предприятиях, приведен в табл. 16.

Для укрепления и предварительной очистки черной кислоты служат как периодические, так и непрерывно действующие колонные аппараты. Технология переработки черной кислоты с использованием периодически действующих аппаратов широко применяется на ряде зарубежных предприятий, в частности в Югославии и Швеции. По-видимому, эта технология экономически оправдана для небольших лесохимических предприятий.

В Советском Союзе периодически действующие аппараты почти всюду заменены непрерывно действующими, работающими атмосферным давлением.

В периодически действующем колонном аппарате дистиллят делится на четыре или пять фракций. Вначале отгоняется слабая уксусная кислота, возвращаемая на экстракцию, а затем 60%-ная и, наконец, концентрированная.

Концентрированная кислота разделяется на техническую с содержанием кислоты немногим больше 80%, сырец ледяной кислоты с содержанием кислоты около 95% и хвостовую с содержанием кислоты около 90%. В кубе остается кислая смола с содержанием кислот 20-30%, идущая для извлечения остаточных кислот в особые перегонные аппараты.

Выход и состав продуктов при условии переработки черной кислоты концентрацией 65% указаны в табл. 17.

Состав черной кислоты различных лесохимических
предприятий (средние данные 1975 г.)

Показатель	Амзин- ский за- вод (из сырой жизки)	Ашин- ский комби- нат (из перег- нанной жизки)	Сявский комбинат (из перег- нанной жизки)
Общее содержание кислот (в пересчете на уксусную), %	54,0	68,2	53,0
В том числе:			
муравьиной	1,4	0,9	0,6
уксусной	48,7	61,8	47,2
пропионовой	2,7	4,7	4,7
масляной и изомасляной	2,1	2,0	1,6
Содержание (%): фенолов	15,7	12,0	13,5
фурфузола	1,1	1,7	1,6
Карбонильные соединения (в пересчете на карбонильную группу), %	2,2	1,9	2,8
Содержание (%):			
легкокипящих веществ	2,0	0,3	0,6
смолы	12,3	13,8	6,4
воды	14,0	2,7	23,8
Смола в расчете на безводную черную кислоту, %	36,2	28,6	29,0

При переработке черной кислоты повышенной кис-
лотности получается значительно меньше слабого го-
лового погона и больше концентрированных продук-
тов, а продолжительность работы аппарата значитель-
но сокращается главным образом за счет отгонки сла-
бой кислоты.

Выход и состав продуктов при переработке 65%-ной черной кислоты

Наименование фракций	Масса в % от черной кислоты	Кислот- ность, %	Содержание кислот, %		
			уксусной	пропионо- вой и дру- гих выс- ших гомо- логов	муравьи- ной
Слабая кислота	17,7	20-30	18-28	1,0-1,5	0,5-0,8
Техническая кислота (неочищенная)	39,0	80-85	75-78	3,5-5,0	1,6-2,0
Сырец ледяной кислоты	19,5	94-96	88-90	4,5-5,5	0,7-0,9
Хвостовая фракция	4,3	85-90	75-80	8-11	0,2-0,3
Кубовой остаток	17,0	20-30	12-22	7,5-8,5	0,3-0,4
Потери	2,5	65	-	-	-

Непрерывно действующие аппараты используют для разгонки черной кислоты на крупных заводах. Причем на заводах, получающих уксусную кислоту экстракцией из неперегнанной жижки, дистилляция черной кислоты для отделения смолы производится иногда в колонных аппаратах периодического или непрерывного действия под вакуумом.

На одном из заводов установка непрерывно действующего аппарата состоит из испарителей черной кислоты, служащих для предварительного отделения смол, из трех колонн с дефлегматорами и конденсаторами, из подогревателей и емкостей для получающихся продуктов. На ректификацию поступает дистиллированная кислота с содержанием кислот от 80 до 90%. Направляется она в жидком виде, как флегма, в верхнюю часть исчерпывающей колонны, имеющей 35 тарелок. Вверху этой колонны пары кислоты имеют 70–75%–ную концентрацию. Они поступают в нижнюю часть укрепляющей колонны, имеющей также 35 тарелок. Сверху этой колонны отгоняется 15–20%–ная кислота, содержащая значительное количество этилацетата. Этот головной погон поступает на специальную установку для выделения этилацетата, после чего водный остаток возвращается на экстрагирование. Из средней части исчерпывающей колонны пары концентрированной уксусной кислоты поступают в низ третьей колонны, имеющей 25 тарелок. Из нее вверху отбирается ледяная уксусная кислота концентрацией 99,7% (включая около 0,8% муравьиной кислоты). Жидкость из низа этой колонны стекает обратно в исчерпывающую колонну, в ее нижнюю часть. Остаток из низа исчерпывающей колонны стекает при температуре 132–137°C в куб-испаритель, откуда пары уходят в исчерпывающую колонну, а жидкость, состоящая в основном из высших гомологов уксусной кислоты поступает на переработку для получения технических кислот — пропионовой, масляной и валериановой. Состав технической уксусной кислоты, полученной при переработке черной кислоты,

определяется совершенством технологической схемы ректификации.

Так, содержание смолистых веществ в технической кислоте, по данным 1963 г., составляло [15]: на Ашинском комбинате 1,76% (черная кислота из перегнанной жижки с использованием этилацетата), на Амзинском заводе 2,49% (черная кислота из непереганной жижки с использованием этилацетата) и на Сявском комбинате 2,74% (черная кислота из перегнанной жижки с использованием серного эфира).

Обычно содержание смолистых веществ в технической уксусной кислоте тем ниже, чем выше ее концентрация. Поэтому получение пищевой уксусной кислоты (80%-ного содержания) осуществляют через укрепление до ледяной.

Аппараты для переработки кислой смолы. Эти аппараты представляют собой обычные перегонные кубы, обогреваемые глухим и острым паром, работающие периодически.

В кубах перерабатывают смоляные остатки, остающиеся от перегонки черной кислоты и сырца ледяной кислоты.

В смоляных остатках содержится около 30% кислот, в том числе уксусной кислоты 20–22%, пропионовой 7–7,5%, муравьиной 1–1,1%. Нелетучий остаток (смола) составляет около 15%, остальное — вода (15–20%), фенолы (20–25%), нейтральные масла (около 15%).

При отгонке кислот с применением острого пара уксусную кислоту удается отогнать от смоляных остатков почти полностью. Пропионовая же кислота частично остается в кубе.

В табл. 18 приведены данные ЦНИЛХИ по распределению уксусной кислоты и ее гомологов в дистилляте при отгонке кислот от кислой смолы с применением острого пара.

Из этих данных видно, что уксусная кислота при отгонке кислот от кислых смол отгоняется в первую

Состав фракций при отгонке кислот-гомологов
от кислой смолы

Фракции	Содержание кислот в дистилляте, %			
	уксусной	пропионовой	муравьиной	всего
Крепкий погон	51,4	7,0	1,2	59,6
Слабый погон	21,4	5,7	0,7	27,8
Масла	7,5	10,2	0,2	17,9
Хвостовой погон	1,1	1,8	0,4	3,3
Остаток в кубе	Не обнаружено	2,3	0,3	2,6

очередь, а затем в возрастающем количестве идут ее гомологи.

При разгонке фракций высших гомологов в ректификационном аппарате под вакуумом удается получить концентрированные фракции пропионовой, масляной и валериановой кислот.

Смолу, остающуюся после извлечения уксусной кислоты и гомологов, содержащую до 60% смоляных масел и до 40% нелетучего остатка (пека), перерабатывают и получают новые ценные продукты, такие как креозот, флотационное (креозотовое) масло, антиокислители, антиполимеризаторы, левоглюкозан, фенолы и их производные и ряд других химических продуктов.

Непрерывный процесс переработки черной кислоты,
В связи с тем, что в жидке присутствуют такие соединения, как оксикислоты, лактоны, углеводы, фенолы и фурановые соединения, они при нагревании способны превращаться в другие соединения, часто с выделением воды. Так, оксикислоты при нагревании до 110-130°C

превращаются с выделением воды в лактоны; в кислой среде оксикислоты разлагаются с образованием альдегидов, которые вступают с фенолами в реакции конденсации также с выделением воды, и т.д.

В результате при ректификации черной кислоты, когда температура смолистого продукта в кубе (или каландрии) достигает $125-135^{\circ}\text{C}$, концентрация уксусной кислоты более не повышается, а понижается (см. табл. 17), вследствие накопления в смоле реакционной воды [16]. При этом реакционная вода отгоняется вместе с уксусной кислотой и гомологами, увлекая новые органические примеси в виде двойных или многокомпонентных азеотропных смесей.

Таким образом, ректификация черной кислоты, содержащей значительное количество смол, не может обеспечить высокое качество технической уксусной кислоты без существенных изменений технологии переработки черной кислоты.

В связи с этим сотрудниками ЦНИЛХИ был разработан и внедрен на Ашинском ЛХК непрерывный процесс переработки черной кислоты с получением товарных продуктов — технической уксусной кислоты и смолы [17].

По новой технологической схеме, изображенной на рис. 8, черная кислота из бака 1 непрерывно насосом 2 подается в ректификационную колонну 3, работающую при атмосферном давлении. Колонна эта имеет 25 колпачковых тарелок (исчерпывающая часть 13 тарелок). Температура в верху колонны колеблется в интервале $104-110^{\circ}\text{C}$, в низу — около 160°C , флегмовое число 1. В таком режиме ректификации черная кислота разделяется на две фракции. Первая, головная фракция содержит кислоты C_1-C_4 , воду и органические примеси, имеющие температуру ниже или в пределах $104-110^{\circ}\text{C}$, а также образующие положительные азеотропы с водой. Количество органических примесей не-кислотного характера не превышает 5%. Вторая фракция — кубовой продукт состоит из смолы и карбоновых кислот уксусной и ее высших гомологов. Количество

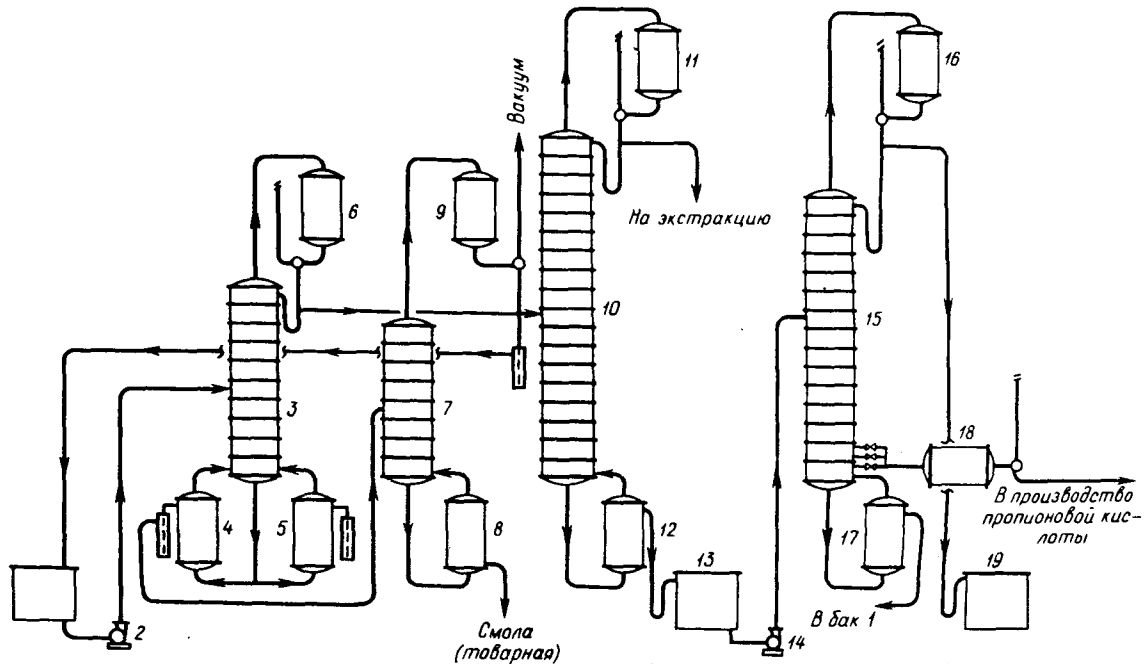


Рис. 8. Схема ректификации "черной" кислоты (непрерывный процесс):

1 - бак для черной кислоты; 2, 14 - центробежные насосы; 3, 7, 10, 15 - ректификационные колонны; 4, 5, 8, 12, 17 - каландрии; 6, 9, 11, 16, 18 - конденсаторы-холодильники; 13 - промежуточный сборник; 19 - бак для технической уксусной кислоты

кислот находится в пределах 18–25%. Так как кубовой продукт представляет собой в основном смолу, то нижние тарелки и особенно каландрия довольно быстро засмоляются в процессе работы. Чтобы обеспечить непрерывную работу колонны, ее снабжают двумя каландриями, работающими попеременно.

Температурный режим низа колонны 160°C обусловлен следующими факторами. Во-первых, увеличение температуры свыше 160°C приводит к существенным изменениям качества выделяемой смолы, которая непосредственно используется в различных отраслях народного хозяйства или является сырьем для производства других ценных продуктов. Во-вторых, на лесохимических предприятиях технически сложились условия, которые не позволяют увеличивать этот температурный предел.

Из каландрий 4 или 5 смолистый остаток под действием вакуума через гидрозатвор засасывается в колонну 7, имеющую 10 тарелок колпачкового типа (исчерпывающая часть 5 тарелок). Колонна работает без флегмы и предназначена для извлечения оставшихся в смолистом остатке кислот. Температура в низу колонны поддерживается в пределах $160 \pm 2^{\circ}\text{C}$, давление 0,054 МПа (360 мм рт.ст.). Смола, вытекающая из каландрии 8, содержит кислот 6–10% и является товарным продуктом. Дистиллят представляет собой смесь кислот с органическими соединениями. Он поступает в бак черной кислоты. Таким образом, эти две колонны работают как единый аппарат, результатом которого является товарная смола и обессмоленная черная кислота.

Далее обессмоленная черная кислота перетекает в колонну 10, где подвергается обезвоживанию. Чтобы удалить воду в виде слабой кислоты, эта ректификационная колонна должна быть высокоэффективной. Поэтому колонна для обезвоживания содержит не менее 45 тарелок (исчерпывающая часть 20 тарелок).

В производстве отделение воды осуществляется совмещенным азеотропно-ректификационным способом.

Содержащиеся в небольших количествах органические соединения, перегоняющиеся с водой, используются в качестве разделяющих агентов и поэтому процесс обезвоживания в определенных условиях может осуществляться по принципу азеотропной ректификации. Однако для получения качественной технической кислоты все эти примеси должны быть выведены. С этой целью в качестве головного погона отбирают смесь органических примесей, образующих с водой азеотропы, воду и часть кислоты. Концентрация кислоты, как правило, невысока и не превышает 20%.

С низу колонны или из каландрии 12 отбирается обезвоженная черная кислота, содержащая в небольших количествах смолу и воду. Для отделения смолистых примесей и высших гомологов уксусной кислоты эту смесь подвергают ректификации в колонне 15, имеющей 30–35 колпачковых тарелок. С вершу колонны отбирают техническую уксусную кислоту, содержащую в качестве примесей муравьиную кислоту и воду, а снизу концентрат высших кислот. В некоторых случаях концентрат высших кислот не отбирают, тогда пропионовая кислота попадает в техническую уксусную кислоту, а смолистый остаток направляют в исходную черную кислоту.

Описанная технология переработки черной кислоты позволяет выпускать товарные продукты технической уксусной кислоты и смолы в непрерывном процессе.

Извлечение уксусной кислоты из жижки азеотропным методом

При этом способе в качестве обезвоживающего вещества используют фракцию всплывных древесных масел, получающихся при переработке метанола-сырца. Эти масла имеют плотность 0,880–0,900 г/см³, температуру кипения 105–150°С, удельную теплоемкость 2,09 кДж/кг (0,5 ккал/кг), теплоту испарения 335 кДж/кг (80 ккал/кг). Они дают с водой азеотропную смесь в весовом отношении от 2:1 до 3:1, кипящую в диапазоне температур 85–95°С. Растворимость легких

древесноспиртовых масел в воде 6-10, а растворимость воды в маслах 5-7%. Коэффициент распределения уксусной кислоты между легкими древесноспиртовыми маслами и водой равен 0,6-0,9.

Метод азеотропного разделения бинарной смеси уксусной кислоты и воды впервые предложил и разработал французский ученый Шарль.

Метод Шарля в его первоначальном оформлении был подробно описан во втором издании книги Г.М. Фролова [18].

По схеме одного из заводов лесохимической промышленности СССР (Велико-Бычковский завод), использующего в качестве увлекателя (антрена) легкие древесноспиртовые масла, процесс переработки обесспиртованной жижки, содержащей от 9 до 12% кислот, протекает следующим образом (рис. 9).

Пары обесспиртованной и обессмоленной жижки из испарителей 16,17 поступают через сепаратор 15 в низ азеотропной колонны 9, а увлекатель в жидком виде поступает в верх той же колонны из флорентины 8. В этой колонне увлекатель испаряется, и пары его, смешиваясь с парами жижки, образуют с парами воды азеотропную смесь, которая выводится в конденсаторы 4,5. Азеотропная смесь содержит 3 части увлекателя и 1 часть воды; она увлекает лишь незначительное количество уксусной кислоты. Конденсат из конденсаторов стекает во флорентину 8, из которой верхний, масляный слой уходит обратно в азеотропную колонну 9, как флегма, а нижний, водный слой с небольшим количеством растворенного в нем увлекателя поступает в исчерпывающую колонну 10. В этой колонне увлекатель с примесью легкокипящих веществ (главным образом, метилацетата) отгоняют от основной массы отбросной воды, и он в виде паров поступает в особую ректификационную колонну 7 для выделения метилацетата, по отделении которого увлекатель с небольшим количеством воды возвращают во флорентину 8. Вода, выпускаемая из низа исчерпывающей колонны 10 в канализацию, имеет кислотность 0,2-0,5%.

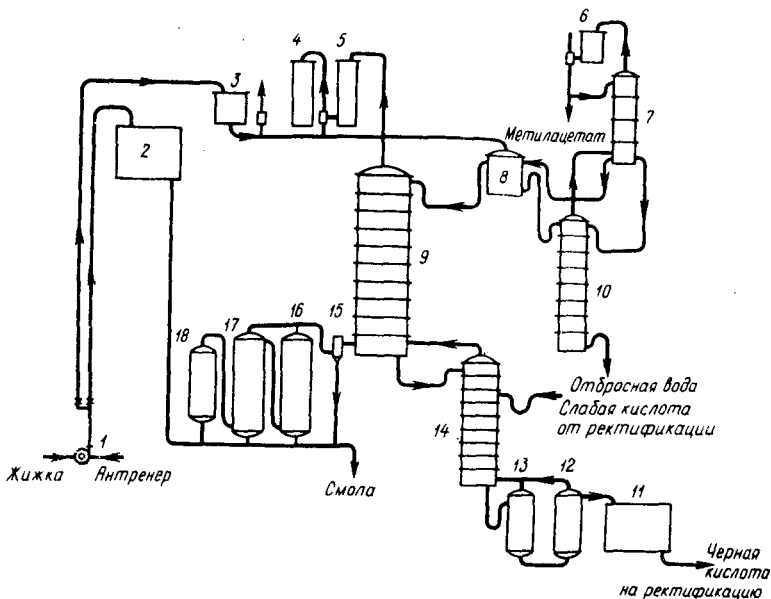


Рис. 9. Схема установки для азеотропного извлечения уксусной кислоты из жижки с помощью легких древесноспиртовых масел на Велико-Бычковском заводе:

1 - центробежный насос; 2 - напорный бак для жижки; 3 - напорный бак для увлекателя; 4, 5 - конденсаторы для паров воды и увлекателя (антренера); 6 - дефлегматор-конденсатор для легкокипящих веществ (метилацетата и др.); 7 - ректификационная колонна для увлекателя; 8 - флорентина; 9 - азеотропная колонна; 10 - исчерпывающая колонна для отгонки увлекателя от основной массы воды; 11 - бак для черной уксусной кислоты; 12, 13 - испарители для уксусной кислоты; 14 - исчерпывающая колонна для отгонки увлекателя из уксусной кислоты; 15 - сепаратор; 16, 17 - испарители для жижки; 18 - подогреватель-теплообменник

Из нижней части азеотропной колонны 9 уксусная кислота, содержащая воду, увлекатель и смолистые вещества, поступает в верх другой, исчерпывающей колонны 14, предназначенной для удаления увлекателя из уксусной кислоты. Пары увлекателя и частично воды уходят в низ азеотропной колонны 9, а уксусная кислота, свободная от увлекателя, стекает из низа исчерпывающей колонны 14 в испарители 12, 13, из которых она частью в виде паров возвращается в колонну 14, а частью вытекает в виде черной сырой уксусной кислоты и собирается в баке 11. Из бака черная уксусная кислота поступает на ректификацию и очистку.

Процесс от начала до конца получения черной кислоты протекает непрерывно.

Черная кислота, вытекающая из испарителей, имеет следующую характеристику (средние данные):

Плотность при 20°C, г/см ³	1,069
Общая кислотность в пересчете на уксусную, % ,	50,3
Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту, %	48,0
Летучие кислоты, % от общей кислотности. . .	95,4
Смолы, %	17,0
Вода, %	35,0

Гомологи уксусной кислоты, %:

Муравьиная кислота	0,8
Уксусная кислота	41,6
Пропионовая кислота	2,5
Масляная кислота	0,5

Содержание (%) от суммы кислот:

Муравьиная кислота	1,7
Уксусная кислота	91,8
Пропионовая кислота	5,5
Масляная кислота	1,0

В дальнейшем процессе, протекающем также непрерывно, черную кислоту подвергают разгонке с получе-

нием 80–90%-ного ректификата уксусной кислоты. Из этого ректификата затем получают техническую ледяную уксусную кислоту, которую в свою очередь перерабатывают на пищевую и реактивную уксусную кислоты.

Техническая ледяная уксусная кислота имеет следующий состав, %:

Общая кислотность	98
Содержание муравьиной кислоты	1,5
Содержание пропионовой кислоты	1,4
Содержание нелетучего остатка	0,08

Остаток, получающийся при ректификации 80–90%-ной уксусной кислоты до ледяной, содержит до 25% пропионовой кислоты. Из этого остатка можно получить чистую пропионовую кислоту с выходом 3,6% от товарной уксусной кислоты. Однако получают пока значительно меньше [19].

Коэффициент извлечения летучих кислот из жижки колеблется в пределах 70–72%. Расход пара обычно немного выше, чем при экстракционном способе, а при слабой жижке резко повышается. Воды расходуется меньше, чем при переработке жижки экстракционным методом. Расход легких древесноспиртовых масел составляет около 35 кг на тонну товарной уксусной кислоты.

Такой расход антренаера полностью покрывается выходом легких древесносмоляных масел при термическом разложении древесины.

В настоящее время выход товарной уксусной кислоты составляет 14,2–14,4 кг из 1 скл.м³ буковых дров.

Описанный азеотропный метод применяется также на Перечинском лесохимическом заводе. За рубежом этот метод, как нам известно, применяется на заводах Югославии с небольшими изменениями в технологических схемах.

Выше были описаны методы получения уксусной кислоты при термическом разложении древесины. Однако уксусная кислота может быть получена и уже получается (пока еще в небольшом количестве) при гидролитическом расщеплении этой древесины как побочный продукт.

Сущность гидролиза древесины заключается в том, что древесину (измельченные отходы) обрабатывают водными растворами минеральных кислот или кислых солей при определенных температуре и давлении с целью перевода не растворимых в воде полисахаридов (гексозанов и пентозанов) в растворимые моносахариды, т.е. с целью ее осахаривания.

Образующиеся моносахариды (гексозы и пентозы) переходят в водный раствор, давая гидролизат, из которого можно получить глюкозу — ценное питательное вещество. Остается неразрушенным лигнин, который является пока слабоиспользуемым отходом, хотя и его можно использовать для получения уксусной, муравьиной и других органических кислот [20] или для получения аммонийных солей этих кислот и других ценных продуктов [21], в частности для получения активного угля (коллактивита) и высококачественного кокса (пригодного для получения особо чистых ферросплавов).

При сбраживании гидролизата (точнее — гексоз, находящихся в нем) получают этиловый спирт как главный продукт.

Из несбраживаемых сахаров (пентоз), оставшихся в гидролизате, вырабатывают белковые (кормовые) дрожжи — премиксы¹.

¹ Премиксы — смеси биологически активных веществ — продукт микробиологического и химического синтеза. Добавленные в комбикорм, они улучшают биологическое действие кормов на организм животных, повышая их продуктивность.

Сейчас микробиологи пытаются использовать гидролизаты древесины, содержащие уксусную кислоту, для синтеза лизина — кормового концентрата — вещества, обладающего способностью растворять чужеродные белки в растительных кормах.

В качестве побочных продуктов при таком направлении процесса получают фурфурол, углекислоту и другие продукты, в том числе и уксусную кислоту.

Во время гидролиза древесины образующиеся сахара частично распадаются с образованием органических кислот и особенно уксусной кислоты, вследствие окислительно-восстановительных процессов. Кроме того, во время сбраживания образующийся этиловый спирт также частично окисляется до уксусной кислоты. Таким образом, количество уксусной кислоты в процессе гидролиза древесины и последующего сбраживания гидролизата накапливается и становится значительным.

При других условиях гидролиза получают как главный продукт фурфурол. Для этой цели используют древесину лиственных пород, а также сельскохозяйственные отходы, содержащие целлюлозу (хлопковую шелуху, подсолнечную лузгу, кукурузную кочерыжку и др.). При этом в качестве побочных продуктов получают метиловый спирт и уксусную кислоту.

При получении фурфурола древесина нагревается в автоклавах с минеральной кислотой.

Режим обработки весьма различный. Обычно его ведут с таким расчетом, чтобы при максимальном выходе фурфурола сохранить гексозаны для последующего гидролиза с тем, чтобы на гексозном гидролизате вырастить кормовые дрожжи. В Польше (в Лодзинском политехническом институте) разработан способ выращивания кормовых дрожжей также на метиловом спирте

Во всех случаях образующийся фурфурол отгоняют непосредственно из автоклава вместе с водяными парами. Одновременно с фурфуролом отгоняется и метиловый спирт. По отделении фурфурола и метилового спирта гидролизат (автоклавная жидкость) содержит от 2 до 5,5% уксусной кислоты. Последнюю извлека-

ют из перегнанного гидролизата экстрагированием или переработкой в уксуснокальциевую соль методами, используемыми в лесохимической промышленности.

До последнего времени считалось, что перерабатывать водные растворы с содержанием 2–3%-ной уксусной кислоты экономически не выгодно и они сбрасывались в канализацию.

Н.В. Чалов разработал способ, позволяющий при сравнительно небольших затратах выделять уксусную кислоту из водных растворов низкой концентрации.

Сущность способа заключается в том, что уксусную кислоту отгоняют из гидролизата острым паром, а затем поглощают из него известковым молоком, а пар вновь направляют для рециркуляции по замкнутому циклу. Для этого используют многоступенчатый скруббер. Способ этот испытан в научно-исследовательском институте гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности и в настоящее время внедряется в производство.

Проведены также полужаводские и промышленные испытания по непрерывной прямоточной нейтрализации кислых фурфурольных паров под давлением. Испытания показали значительные преимущества этого метода перед методом нейтрализации кислых фурфурольных конденсатов.

Этот новый метод, испытанный и внедренный на Андиганском гидролизном заводе, обеспечивает 90%-ную степень нейтрализации кислот при потерях фурфуrolа лишь около 1% от поступившего с кислыми парами, в то время как при полной нейтрализации кислот в жидкой фазе (перед ректификацией) потери фурфуrolа (от осмоления) составляли около 10%.

При новом методе растворы ацетата кальция получают концентрацией 18–20% (в лесохимическом производстве 12–14%), а качество уксуснокальциевого порошка отвечает 1 сорту при значительно более низкой себестоимости, чем порошок лесохимический. Аналогичные результаты получают на Шумерлинском химическом заводе [23].

Во всех случаях гидролиза уксусная кислота образуется с выходом 5–6% от массы абсолютно сухой древесины, а при переработке одубины – отходов дубильно-экстрактного производства – до 10% от массы сухого вещества.

Таким образом, извлечение побочных химических продуктов и особенно такого ценного продукта, каким является уксусная кислота, позволяет достичь большой рентабельности процесса осахаривания целлюлозных материалов.

Представляется весьма интересным процесс полного перевода древесных материалов (в частности, древесных отходов) в сырье для дальнейшей химической переработки. Древесину подвергают кратковременному нагреванию с водным раствором едкого натра, затем гидрируют под высоким давлением в гомогенном растворе. При этом из полисахаридов получают в основном сложные эфиры уксусной и молочной кислот, а также многоосновные кислоты: глютаровую и адипиновую. Лигнин переводится в смесь многоатомных фенолов, превращаемых в фенол и смесь крезолов. В литературе [24] приведены схемы процессов переработки и указаны выходы получаемых продуктов.

Экономически выгодным может оказаться также извлечение уксусной кислоты из сульфитных щелоков – отходов сульфитно-целлюлозной промышленности. Эти щелока также содержат значительное количество уксусной кислоты, а при сбраживании этих щелоков с целью получения спирта количество уксусной кислоты в них также увеличивается.

В этом случае выход уксусной кислоты (по данным С.А. Сапотницкого и В.И. Шаркова) получается от 3,7 до 5% от массы сухой древесины, перерабатываемой на целлюлозу.

Содержание уксусной кислоты в отработанных сульфитных щелоках, полученных из хвойной древесины, колеблется от 0,21 до 0,91%, а из лиственных от 1 до 1,5% и зависит от режима варки и способа отбора щелоков.

Для извлечения уксусной кислоты из сульфитных щелоков рекомендуют парогазовую смесь вводить из колонны в турму с насадкой из раздробленного известняка. Учитывая, что уксусная кислота конденсируется из этой смеси первой, предусматривается специальный температурный режим работы турмы. Она имеет такую теплоизоляцию, чтобы конденсировалось столько паров смеси, сколько необходимо для отбора 5-10%-ного раствора ацетата кальция.

Несмотря на низкое содержание уксусной кислоты в щелоках, порошок, полученный из них, может быть дешевле, чем порошок лесохимического производства, так как отпадают основные затраты по сырью.

В Англии фирма *Sonacox Products Co* начала уже с 1961 г. получать уксусную и муравьиную кислоты из сульфитных щелоков прямым путем. Эта фирма производит целлюлозу из древесины твердых пород с 80%-ным выходом. Содержание в щелоке уксусной кислоты на 100 кг твердых веществ составляет 18,2 кг, а муравьиной кислоты 2,04 кг. Для извлечения органических кислот щелока упаривают до 40% сухих веществ в трехступенчатой выпарной установке, а затем обрабатывают серной кислотой. Выделившийся при этом SO_2 возвращают на целлюлозный завод. Из щелока, свободного от SO_2 , органические кислоты экстрагируют с помощью метилэтилкетона. Полученную после отгонки метилэтилкетона сырую кислоту подвергают азеотропной перегонке с этиленхлоридом. В результате получают 90%-ную муравьиную кислоту и ледяную уксусную кислоту, содержащую некоторое количество гомологов и фурфурола, от которых затем освобождаются путем химической очистки.

Аналогичным путем из сульфитных щелоков извлекают уксусную и муравьиную кислоты в США.

В Японии для выделения уксусной и муравьиной кислот из отработанных щелоков целлюлозно-бумажной промышленности в качестве экстрагента применяют трибутилфосфат [25]. Из смеси органических кислот и фурфурола путем экстракции трибутилфосфатом выделя-

ют фракции с большим содержанием органических кислот и фурфурола.

Разработан также метод экстрагирования уксусной кислоты и других органических кислот, а также фурфурола нормальными высшими спиртами, имеющими более 10 атомов углерода (деканол, додеканол, тетрадеканол или их смеси) [26]. Остатки экстрагируют при помощи n-гексана, который затем удаляют из раствора нагреванием. Органические кислоты и фурфурол легко выделяются из растворителей.

В Советском Союзе гидролизная и сульфитно-целлюлозная промышленность перерабатывают ежегодно миллионы тонн сухой древесины. Следовательно, страна смогла бы дополнительно получить из отработанных гидролизатов и шелоков десятки тысяч тонн уксусной кислоты в качестве побочного продукта. К сожалению, лишь небольшая часть этих отработанных гидролизатов и шелоков используется для извлечения уксусной кислоты или других ценных продуктов. В основном они сбрасываются в канализацию и поступают в водоемы, подвергаясь лишь частичному обезвреживанию.

Производство уксусной кислоты из древесноуксусного порошка

Краткая характеристика древесноуксусных порошков. Древесноуксусный порошок представляет технически загрязненный продукт уксуснокальциевой соли $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, получаемый на заводах сухой перегонки древесины, а также на многочисленных периодических и непрерывно действующих установках печного углежжения и других.

В зависимости от способа получения жижки и совершенства оборудования древесноуксусный порошок содержит различное количество примесей (главным образом смол) и делится на два вида: черный (имеющий в сухом виде темно-бурый цвет) и серый (светло-серый цвет).

Черный порошок заводов сухой перегонки содержит, %:

солей кислот, пересчитанных на $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	57,0-67,0
воды кристаллизационной (моногидратной)	6,5-7,6
воды гигроскопической (и дигидратной)	7,5-2,4
земли, песку	3,6-4,2
мела, извести	2,9-2,0
смолистых и других органических веществ	22,5-16,8

В состав кальциевых солей входит до 7% солей - гомологов уксусной кислоты, главным образом муравьиной, пропионовой и масляной кислот.

Истинная плотность черного порошка 1,24-1,38 г/см³. Объемная плотность его 500-550 кг в 1 м³.

Серый порошок - продукт наиболее благоустроенных заводов сухой перегонки. Он имеет более высокое содержание уксуснокальциевой соли, чем черный порошок. Серый порошок содержит, %:

солей кислот, пересчитанных на $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	73,0-82,0
воды кристаллизационной (моногидратной)	8,3-4,0
воды гигроскопической (и дигидратной)	1,7-0,0
земли, песку	4,5-5,1
мелу, извести	2,8-2,0
смолистых и других органических веществ	9,7-6,9

Истинная плотность серого порошка 1,41-1,51 г/см³. Объемная плотность его 520-550 кг в 1 м³. В состав кальциевых солей входит до 5% солей - гомологов уксусной кислоты: муравьиной, пропионовой, масляной и др.

На установках печного углежжения порошок получают в результате обработки раствором ацетата кальция парогазовой смеси, выводимой из углевыжигательных печей. Эти печи работают обычно на смешанных

дровах, в которых от 35 до 90% хвойных, остальные — лиственных пород.

Состав "печного" порошка, получаемого на разных установках, менее постоянен и колеблется в следующих пределах, %:

солей кислот, пересчитанных на $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	58,0-70,0
воды кристаллизационной (моногидратной)	6,6-8,0
воды гигроскопической (и дигидратной)	7,4-4,0
земли, песку	2,7-3,5
мелу, извести	3,1-2,0
смолистых и прочих органических веществ	18,3-14,6

Солей гомологов уксусной кислоты в порошке, получаемом на установках печного углежжения, содержится до 8%, из которых 1,2-2,5% приходится на долю муравьиной кислоты. Цвет порошка может быть от желтовато-серого до бурого в зависимости от соотношения породы дров, из которых он получен, а структура от мелкозернистой до пылевидной в зависимости от способа его приготовления.

Кроме описанных выше порошков, существует также порошок, получаемый из отходов смоло-скипидарных установок. Этот порошок еще менее постоянен чем печной. Он содержит, %:

солей кислот, пересчитанных на $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	50,0-65,0
воды кристаллизационной (моногидратной)	5,7-7,4
воды гигроскопической (и дигидратной)	6,3-2,6
земли, песку	2,7-3,5
мелу, извести	4,3-2,5
смолистых и прочих органических веществ	30,0-20,0

Во всех порошках смола, а также свободная известь (или мел) являются крайне нежелательными примесями, так как они при разложении порошка требуют добавочного количества минеральной кислоты. Кроме того, переработка смолистого продукта более затруднительна и вызывает значительные его потери от неполноты разложения.

Серная кислота. В технике получения уксусной кислоты из древесноуксусного порошка применяются лишь концентрированные продукты серной кислоты, из которых наибольшее значение для лесохимической промышленности имеют контактная серная кислота и купоросное масло. Товарные продукты серной кислоты имеют низкие температуры замерзания и поэтому удобны для транспортирования и хранения в зимний период.

Контактная (техническая) серная кислота содержит 92,5–94,0% H_2SO_4 , плотность ее 1,832–1,837 г/см³ при 15°C, температура замерзания –30–33°C, температура кипения 278–288°C. Производится на контактных сернокислотных заводах разбавлением водой моногидрата, который образуется путем насыщения серным ангидридом концентрированной серной кислоты (кислоту получают разбавлением водой того же моногидрата). При этом серный ангидрид, образующийся в контактных аппаратах, обыкновенно не содержит окислов азота, а при наличии мышьяковистых коттрелей он свободен также от мышьяковистых и многих других соединений.

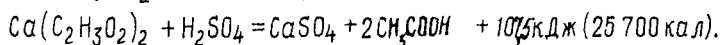
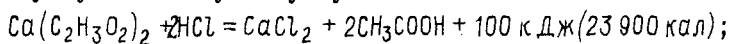
Купоросное масло, получаемое концентрированием башенной серной кислоты, содержит 92–93% H_2SO_4 , плотность его 1,830–1,834 г/см³ при 15°C, температура замерзания –32–34°C, температура кипения 274,5–281,5°C. Из примесей в купоросном масле встречаются многие примеси, содержащиеся в башенной серной кислоте, вплоть до соединений мышьяка. Однако летучие соединения в купоросном масле почти отсутствуют.

Моногидрат (100%-ная серная кислота), получаемый на контактных заводах, имеет т. замерзания

+10,4°C, т. кипения 296,2°C и плотность 1,837 г/см³ (при 15°C). Технический моногидрат, который в основном использует сам завод-изготовитель, содержит 97% H₂SO₄ имеет т. замерзания -3,7°C и плотность 1,841 г/см³ (при 15°C).

С водой серная кислота образует отрицательный азеотроп, который кипит при 338,8°C и содержит 98,3% H₂SO₄. С уксусной кислотой серная кислота азеотропной смеси не дает.

Технологический процесс производства. Получение уксусной кислоты из древесноуксусного порошка основано на способности минеральных кислот вытеснять уксусную кислоту из уксуснокальциевой соли:



Из этих двух уравнений видно, что в результате реакций в первом случае вместе с уксусной кислотой получается хлористый кальций CaCl₂, хорошо растворимый в воде, а во втором — сернокислый кальций, или гипс, CaSO₄, нерастворимый, образующий плотную густую массу. Поэтому в первом случае уксусная кислота выделяется из раствора без особых затруднений; ее можно выделять в простом перегонном кубе обыкновенной перегонкой, а во втором — для этого требуются более сложные аппараты, в которых выделять уксусную кислоту труднее и дороже.

Из других особенностей необходимо указать, что при работе с соляной кислотой уксусная кислота получается более слабой (20—40%-ной), к тому же сильно загрязненной трудно отделимым хлористым водородом. При работе же с серной кислотой уксусная кислота получается в более концентрированном виде и почти совершенно свободной от серной кислоты. Кроме того, соляная кислота значительно дороже серной. Поэтому соляная кислота в производстве уксусной кислоты находит лишь ограниченное применение.

Ниже приводится описание технологического процесса получения сырой уксусной кислоты лишь при работе с серной кислотой.

Аппараты разложения [18]. При смешивании древесноуксусного порошка с серной кислотой масса вначале вспенивается вследствие образования значительного количества газов (H_2, CO, CO_2, SO_2) и паров (уксусной кислоты и гомологов, а также альдегидов, кетонов и других). При этом реакция разложения порошка протекает с выделением значительного количества тепла [по основной реакции 896 кДж (214,2 ккал) на 1 кг CH_3COOH].

Из-за трудности извлечения уксусной кислоты из полученной массы эту операцию проводят только в специально устроенных аппаратах разных конструкций, имеющих свои характерные особенности.

Раньше для разложения древесноуксусного порошка серной кислотой применяли обыкновенные чугунные котлы, снабженные мешалками и обогреваемые огнем.

Применяемые в настоящее время аппараты обогреваются только паром и более совершенны. К числу простейших аппаратов, обогреваемых паром, следует отнести аппараты Вальяна, вышедшие из применения в Советском Союзе, но все еще имеющие некоторое распространение на мелких зарубежных предприятиях. Аппараты Вальяна бывают внутренним диаметром 1500–1800 мм, высотой 500–600 мм и геометрическим объемом 0,88–1,53 м³. В такие аппараты можно загружать от 200 до 350 кг порошка. Потребная мощность для вращения мешалки составляет 2,5–4 кВт (максимальная в момент загустевания массы).

Значительно более совершенными и производительными являются аппараты Линде (рис. 10), распространенные за рубежом и используемые также в промышленности СССР. По принципу работы аппарат Линде почти ничем не отличается от аппарата Вальяна, разница заключается в том, что у аппарата Линде обогревается не только днище, но и боковые стенки и, кроме того, он более приспособлен для работы под ва-

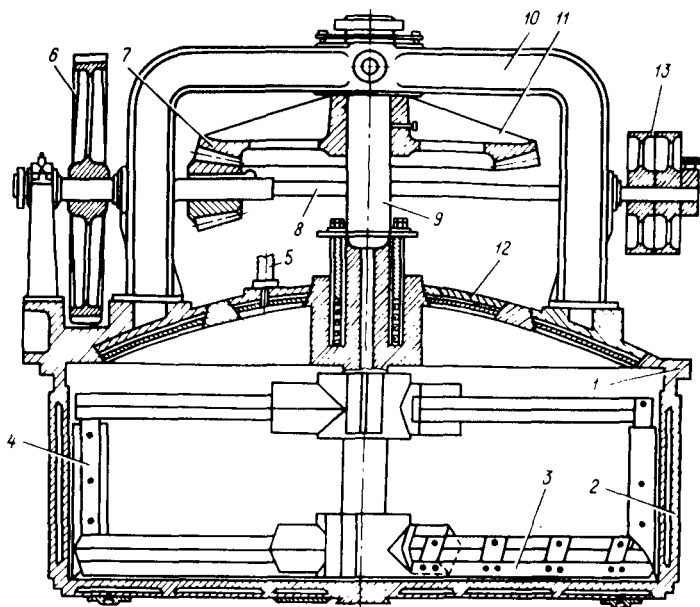


Рис. 10. Разрез аппарата Линде с боковыми мешалками:

1 - корпус аппарата; 2 - паровая рубашка; 3 - нижние мешалки; 4 - боковые мешалки; 5 - штуцер для серной кислоты; 6 - большая цилиндрическая шестерня; 7 - малая коническая шестерня; 8 - ведущий вал; 9 - шпингтон (ось мешалки); 10 - скоба; 11 - большая коническая шестерня; 12 - крышка; 13 - шкивы (рабочий и холостой)

кумом. Аппараты Линде имеют либо боковую выгрузку (люк в стенке аппарата), либо нижнюю выгрузку (люк в дне аппарата).

В СССР применяются аппараты Линде внутренним диаметром 2370 мм, высотой 850 мм и геометрическим объемом 3,75 м³. В такой аппарат загружают

1100–1200 кг древесноуксусного порошка. Подача порошка в цех и его загрузка обычно механизированы. На Камбилеевском заводе [28] подача порошка из склада в цех производится с помощью вакуум-транспортера, состоящего из вакуум-насоса (РМК-3) и трубопровода диаметром 100 мм. Взвешенный на складе порошок засыпается в бункер-дозатор и по пневмопроводу поступает в загрузочные бункера цеха, расположенные над аппаратами Линде.

Чтобы подать 1200 кг порошка (загрузочную норму) из склада в загрузочный бункер требуется 25–30 мин. Из бункера порошок поступает в аппараты по металлической течке с брезентовым рукавом. Поступление порошка в аппарат регулируется аппаратчиком путем открывания шиберов в бункере. Выгрузку гипса производят через боковой люк аппарата по металлическому желобу на скребковый транспортер (СКР-11), помещенный в закрытой траншее.

На Дмитриевском заводе выгрузку гипса производят через воронку в вагонетку, находящуюся на транспортере (СКР-20) в закрытом вентилируемом туннеле. Обогрев аппарата производится паром давлением 0,494–0,592 МПа (4–5 ати), что соответствует температуре 151–158°C, и если пар не перегревается, то работают под давлением 0,032–0,047 МПа, т.е. под вакуумом 400–500 мм рт.ст., создаваемым с помощью вакуум-насоса. Если же пользуются паром, перегретым до 200–220°C, то работают с применением слабого вакуума, создаваемого с помощью парового эжектора.

Чтобы реакция протекала нормально, серную кислоту задают непрерывно в течение примерно получаса, а иногда и более в зависимости от качества порошка. Такая заливка серной кислоты обеспечивает спокойное течение реакции, так как масса при этом не вспенивается, а в течение всего времени прилива серной кислоты представляет собой кашицеобразную и в то же время рассыпчатую массу, которая легко пропускает

через себя образующиеся газы и пары уксусной кислоты.

Очень важно, чтобы порошок был мелким, так как крупные зерна или куски могут остаться неразложившимися вследствие образования так называемых "мешков" из гипсовой и смолистой оболочки.

По мере отгонки уксусной кислоты реакционная масса становится более густой. В этот период возможно затвердение всей массы вследствие гидратации гипса, если в реагирующей массе содержится слишком мало серной кислоты, препятствующей такой гидратации. Поэтому всегда берут избыток серной кислоты по отношению к теоретически необходимому количеству.

Избыток серной кислоты должен быть тем больше, чем больше смолистых веществ содержится в древесноуксусном порошке, так как серная кислота, действуя на смолистые вещества и обугливая их, сама подвергается раскислению с выделением SO_2 . Кроме того, избыток серной кислоты должен быть еще более увеличен, если порошок содержит большое количество гомологов уксусной кислоты, так как при работе с концентрированной серной кислотой в условиях перегрева присутствующая муравьиная кислота большей частью разлагается, а другие кислоты — гомологи в значительной мере окисляются за счет той же серной кислоты.

Отгонка уксусной кислоты из аппарата протекает неравномерно. Вначале она протекает сравнительно легко, причем концентрация кислоты вначале бывает 65–85%, в зависимости от концентрации серной кислоты и влажности порошка. Под конец отгонка протекает очень медленно, а содержание уксусной кислоты в дистилляте падает до 45–35%. Уменьшение концентрации уксусной кислоты под конец отгонки объясняется частичной дегидратацией гипса, которая возможна уже при $120^{\circ}C$.

Продувка аппаратов острым паром для более полного извлечения уксусной кислоты дает слабый эффект.

Было установлено, что продувка паром увеличивает выход уксусной кислоты на 1,5%, но при отсутствии пыльников быстро засоряются холодильники и загрязняется кислота-сырец механическими примесями, уносимыми в холодильник во время продувки. Содержание уксусной кислоты в сырце при пользовании острым паром снижается с 60 до 50% и ниже. Поэтому необходимо отбирать две фракции уксусной кислоты, отделяя крепкую кислоту от слабой. Производительность аппарата при продувке паров также несколько снижается, а переработка разбавленного водяным паром и загрязненного гипсовой пылью сырца неизбежно дает дополнительные потери уксусной кислоты в дальнейшем.

Работа под вакуумом понижает температуру парообразования уксусной кислоты, и последняя легче и полнее извлекается из реакционной массы. Кроме того, повышается производительность аппарата. Однако применение глубокого вакуума при недостаточной герметизации аппарата ведет к значительным потерям уксусной кислоты вследствие засасывания ее паров в абсорберы. Например, при давлении 0,097-0,098 МПа потери уксусной кислоты благодаря вакууму составляют только 1-1,5%, а при давлении 0,062-0,075 МПа 4-5%. Поэтому чаще работают под давлением 0,098-0,099 МПа, т.е. с применением вакуума 10-20 мм рт. ст. Смысл в применении небольшого вакуума заключается в основном в улучшении условий труда, так как при этом избегают попадания паров уксусной кислоты в помещение через неплотности аппаратуры.

Потребная мощность для приведения в движение мешалки аппарата Линде указанного выше размера составляет от 2,2 до 7,4 кВт в зависимости от стадии разложения порошка и его смолистости. В среднем принимают 3,7-4,4 кВт для каждого аппарата при условии, если работает несколько аппаратов от одной трансмиссии.

Продолжительность работы одной операции колеблется при одной и той же загрузке от 5 до 8 ч. Кроме того, затрачивается около 3/4 на загрузку,

выгрузку и осмотр аппарата. Продолжительность операции по отгонке уксусной кислоты зависит от многочисленных факторов; главные из них: качество сырья, степень разрежения в аппарате; температура и давление обогревающего пара и степень очистки пленки гипса, образующейся на днище и стенках аппарата.

Мешалку аппарата Линде, а также днище изготавливают из углеродистой стали, а корпус — из кислотоустойчивого чугуна.

Мешалки делаются в виде ножей или скребков. Хорошо устроенные ножи при движении их по поверхности дна настолько полно очищают ее, что дно становится зеркальным, несмотря на присутствие разъедающих кислот.

У аппаратов Линде ставятся две донные и две боковые мешалки с ножами для очистки гипса с обогреваемых поверхностей стенок аппарата. Новые ножи при установке не оттачивают, так как уже через короткий промежуток времени они сами пригоняются к поверхности дна.

Частота вращения мешалок у аппаратов Линде равна приблизительно 4–5 об/мин.

Расход порошка и серной кислоты на 1 т уксусной кислоты-сырца, пересчитанной на 100%-ное содержание, на аппаратах Линде составляет: порошка черного 60%-ного 2,44 т, серной кислоты 92%-ной 1,36 т. Теоретическая потребность: порошка 2,194 т, серной кислоты 0,99 т. Из этого видно, что расход черного порошка составляет около 111%, а расход серной кислоты — 137% от теоретически потребного количества. Выход же уксусной кислоты составляет 89% от общего количества кислот, находящихся в порошке.

Таким образом, потери уксусной кислоты (с гомологами) при разложении черного порошка достигают 11%.

При переработке серого порошка приведенного выше состава потери составляют лишь 5–6%.

Потери кислот в основном относятся к гомологам уксусной кислоты, главным образом к муравьиной кис-

лоте, значительная часть которой разрушается от действия на нее концентрированной серной кислоты.

Расходы по сырью, рабочей силе, пару и электроэнергии на 1 т товарной технической уксусной кислоты, пересчитанной на 100%-ный продукт, по одному из заводов лесохимической промышленности, оборудованному аппаратами Линде, составляют:

порошка 60%-ного, т	2,56
серной кислоты 92%-ной, т	1,43
пара, т	12,10
электроэнергии, кВт·ч	78,5
рабочей силы, чел.-ч	27

При применении менее концентрированной серной кислоты расходные коэффициенты по серной кислоте повышаются соответственно ее концентрации. Повышаются также расходные коэффициенты по пару, электроэнергии и рабочей силе вследствие понижения производительности аппаратуры. Кроме того, сырая уксусная кислота получается с повышенным содержанием муравьиной кислоты и требует более тщательной очистки при получении пищевого продукта.

Пары уксусной кислоты из аппаратов Линде проходят в холодильники, конденсируются в них и в виде конденсата стекают в сборники. Однако в связи с применением вакуума часть паров уксусной кислоты (вместе с газами) увлекается им, и поэтому они улавливаются в абсорберах прежде чем попасть в вакуум-насос.

Улавливание паров уксусной кислоты и сернистого газа перед вакуум-насосом производится водно-щелочным способом.

При водно-щелочном способе воздух, содержащий пары уксусной кислоты, первоначально проходит через водяные каскадно расположенные абсорберы, где попадает из верхнего абсорбера в нижний, поглощая находящиеся в нем пары уксусной кислоты. Сернистый же газ, обладая плохой растворимостью в воде, вместе с воздухом выходит из верхнего абсорбера и поступает для улавливания раствором каустической соды. Полу-

чаемый при этом раствор кислого сернистокислого натрия (гидросульфит) почти не содержит уксусной кислоты. По насыщении он выделяет кристаллы, которые отжимают на центрифуге и выпускают как побочный продукт производства. Раствор уксусной кислоты, выходящий из нижнего абсорбера, содержит 25–30% уксусной кислоты, составляя 2–3% от уксусной кислоты, получаемой в аппаратах разложения.

Существенным недостатком описанных выше аппаратов разложения является периодичность их работы.

Непрерывностью процесса производства уксусной кислоты из древесноуксусного порошка отличается установка Фришера, эксплуатируемая на некоторых зарубежных заводах для переработки серого порошка, содержащего минимальное количество смол.

Аналогичные установки имеются также для производства муравьиной кислоты из формиата натрия.

Преимущество системы Фришера заключается в том, что, кроме непрерывности процесса, обеспечивающей высокую производительность и теплоиспользование, она не требует каких-либо особых манжусов или насосов для перекачки кислот. Отсутствие воздуха в системе обеспечивает более длительный срок службы чугунных частей оборудования.

Главной частью системы Фришера является "троммель-аппарат" (рис. 11).

Троммель-аппарат представляет собой цилиндрический горизонтальный котел из кислотостойкого чугуна. Котел этот состоит из трех цилиндрических с фланца-

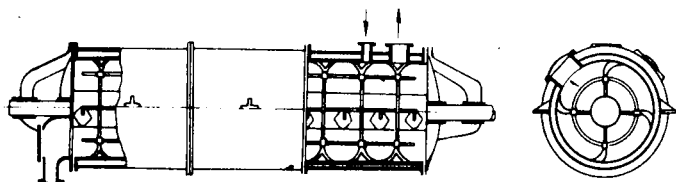


Рис. 11. Троммель-аппарат

ми секций, соединенных болтами. Каждая из секций имеет двойные стенки, образующие рубашку, через которую проходит обогревающий пар. Торцовые крышки аппарата также с двойными стенками и имеют отверстия для прохождения вала внутрь котла, причем одна из крышек, кроме того, имеет отверстие для выхода окшары. Вал служит для перемешивания содержимого аппарата с помощью укрепленных на нем гребков и представляет собой стальную трубу, внутри которой проходит пар для обогрева. Гребки изготовлены так же, как и самый котел, из кислотостойкого чугуна и расположены на валу таким образом, что при скольжении их по цилиндрическим стенкам аппарата они захватывают всю поверхность.

Для приведения в движение вала с гребками на конце вала насажена шестерня, которая в свою очередь вращается от электромотора через червячный редуктор.

Для ввода реакционной смеси, засасываемой с помощью вакуума из смесителей, а также для отвода образующихся паров уксусной кислоты имеются отверстия, расположенные с противоположной стороны выхода гипса. Для приема гипса под аппаратом имеется специальная камера с вагонеткой в ней. Эта камера находится, как и вся система, под вакуумом, выключаемым специальным краном при откатке вагонетки. Иногда вместо камеры ставят приемный бункер соответствующей емкости, который также находится под вакуумом.

Чистка и ремонт троммель-аппарата производятся через три люка, имеющих в его цилиндрической части.

На Шелковском химкомбинате установка успешно работала в течение 10 лет при переработке серого порошка с применением 100%-ной серной кислоты (моноголтрата собственного производства). С такими исходными материалами установка Фришера по сравнению с аппаратами Линде оказалась более совершенной по производительности и экономичной по расходованию тепла и электроэнергии. Однако при перера-

ботке черного порошка, содержащего большое количество смол, эта установка не давала особых преимуществ перед аппаратами Линде.

Выход же уксусной кислоты в системе Фришера такой же, как и на аппаратах Линде. Подробно о непрерывной системе Фришера см. в литературе [18].

В табл. 19 даны средние цифры расхода порошка (в зависимости от его процентного содержания) на единицу 100%-ной уксусной кислоты, содержащейся в готовом техническом продукте.

Таблица 19

Расход древесноуксусного порошка на 1 т технической уксусной кислоты

Содержание в порошке уксусно-кальциевой соли, %	Расходный коэффициент	Содержание в порошке уксусно-кальциевой соли, %	Расходный коэффициент	Содержание в порошке уксусно-кальциевой соли, %	Расходный коэффициент
55	2,78	65	2,33	75	2,00
56	2,73	66	2,30	76	1,97
57	2,68	67	2,26	77	1,94
58	2,63	68	2,22	78	1,90
59	2,58	69	2,19	79	1,86
60	2,54	70	2,16	80	1,82
61	2,49	71	2,12	81	1,79
62	2,45	72	2,09	82	1,75
63	2,41	73	2,06	83	1,72
64	2,37	74	2,03	84	1,70

Состав сырой уксусной кислоты и отходов гипса.

Содержание уксусной кислоты с гомологами в сыром продукте, полученном из древесноуксусного порошка

разложением его серной кислотой, различно и составляет 60–80%. Содержание это зависит главным образом от концентрации применяемой кислоты, а также от влажности порошка. Кроме воды, в сырой уксусной кислоте, полученной из порошка, содержится следующее количество посторонних примесей, %:

легких смол, альдегидов, кетонов, масел и прочих органических веществ	0,7–1,0
сернистой кислоты	0,3–0,6
серной кислоты	до 0,1
гомологов уксусной кислоты (муравьиной, пропионовой, масляной и др.):	
при переработке серого порошка	3–4
в том числе муравьиной кислоты	0,4–0,7
при переработке черного (сухоперегонного) порошка	4–6
в том числе муравьиной кислоты	0,7–1,2
при переработке печного порошка	5–7
в том числе муравьиной кислоты	1,0–2,0
при переработке порошка смолоскипидарных установок	6–8
в том числе муравьиной кислоты	1,2–2,5

Сырая уксусная кислота, получаемая разложением порошка концентрированной серной кислотой (купоросным маслом, моногидратом), содержит обычно минимальное количество муравьиной кислоты и максимальное — сернистой кислоты, особенно если разложение порошка производят в аппаратах, обогреваемых перегретым паром. Кроме указанных примесей, в сырой уксусной кислоте могут находиться взвешенные частицы гипса и других загрязнений. В таком виде сырая уксусная кислота поступает на ректификацию и очистку.

Получающийся в виде отхода гипс не имеет вяжущих свойств и для использования требует специальной обработки. В производстве уксусной кислоты этот отброс называют "окшарой". Количество окшары получается 80–90% от массы загруженного порошка в зависимости от его сорта.

При хорошей работе аппарата, главным образом мешалок, окшара выходит в виде сухой пыли. В таком виде состав окшары будет следующим, %:

гипса (безводного)	60-65
воды (главным образом гидратной)	12-15
серной кислоты	12-10
уксусной кислоты и гомологов	~1,5
неразложившегося порошка	1,5-0,5
смола	7-4
землистых веществ, угля и пр.	6-4

Колебания состава окшары при нормальной работе аппарата зависят главным образом от качества перерабатываемого порошка.

Присутствие смолистых веществ придает окшаре почти черный цвет. На воздухе она поглощает влагу и превращается в черную густую массу.

Если окшару смешать с небольшим количеством извести (для связывания серной кислоты) и полученную смесь прокалить, то можно получить алебастр, обладающий вяжущими свойствами, пригодный для строительных целей. Способ этот достаточно разработан, но пока не нашел применения в промышленности.

Были предложены и другие способы переработки окшары. Например, способы получения из окшары серной кислоты и цемента, алебастра и гидравлической извести и некоторые другие. Был предложен также способ переработки окшары с целью получения сульфата аммония и удобрительной смеси.

Позднее Гипролесхимом было найдено, что наиболее выгодным способом будет переработка окшары, смешанной с промышленными стоками (примерно 1:1) и известью или измельченным мелом, с целью обезвреживания отходов и одновременным получением вяжущего вещества типа ангидритового цемента (эстрих-гипса). Для этого полученную массу сушат, выжигают и прокаливают в условиях избытка кислорода во вращающейся печи при температуре 800-1000°C.

В ГДР и ФРГ, где импортный древесноуксусный порошок перерабатывается с целью получения пищевой и медицинской уксусной кислоты, отходы гипса используют главным образом в качестве удобрения, вносимого в почву в гранулированном виде. Для этого окшару смешивают с измельченным шлаком, золой, известью или фосфоритной мукой и гранулируют (при содержании влаги около 10%) во вращающемся грануляторе, обрызгивая водой или 5–7%-ным раствором аммиака (аммиачной воды), с последующей сушкой до содержания влаги 3–4%, охлаждением и классификацией с отбором в качестве продукта фракций 3–5 мм. Полученное удобрение содержит многие ценные микроэлементы (Mg, Zn, Cu, K, Mn, Ni, Co и др.) и питательные вещества и улучшает структуру почвы.

Многие содержащиеся в таком удобрении вещества, в том числе сульфаты и ацетаты, рекомендуются к внесению в почву особым образом [29]. В связи с этим необходимо особо отметить, что еще в 1923–1924 гг. на одном из перерабатывающих заводов (Козловском химическом) были проведены испытания по использованию нейтрализованной окшары в качестве удобрения на зерновых культурах. Результаты оказались положительными.

Ректификация и очистка сырой и технической уксусной кислоты

Устройство и работа ректификационных аппаратов.

Для отделения механических примесей и растворенных солей уксусную кислоту, как известно, достаточно перегнать из обыкновенного кубового аппарата. В простейшем виде такой аппарат состоит из куба, снабженного греющими рубашкой или змеевиком, и холодильника (конденсатора).

Для отделения воды и других летучих примесей простой перегонки недостаточно и поэтому прибегают к фракционированной перегонке, или ректификации, на аппаратах, называемых ректификационными.

При ректификации пары обогащаются более летучим компонентом (вода), а кипящая смесь — менее летучим компонентом (уксусная кислота). Уксусная кислота собирается в кубе, а пары воды с небольшой примесью уксусной кислоты конденсируются в холодильнике и дают слабый дистиллят.

В слабом дистилляте содержатся также легколетучие примеси, например альдегиды, кетоны и пр. Что же касается гомологов уксусной кислоты, то в процессе ректификации четкого разделения, которого следовало бы ожидать на основании их температур кипения, не наблюдается. Это объясняется тем, что гомологи уксусной кислоты образуют с водой азеотропные смеси, температура кипения которых значительно отличается от точек кипения безводных гомологов.

Например, муравьиная кислота (т.кип. 101°C) образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 107°C , а пропионовая кислота (т.кип. 141°C) и масляная кислота (т.кип. 162°C) дают с водой азеотропные смеси, кипящие в пределах $99-100^{\circ}\text{C}$. При этом в слабый дистиллят переходит основная масса пропионовой и масляной кислот, а в хвостовые погонь (от 70 до 90%-ной концентрации) основная масса муравьиной кислоты. Подобное нарушение порядка в разделении компонентов, который соответствовал бы температурам кипения, наблюдается и у других органических примесей, образующих азеотропные смеси.

Таким образом, полностью отделить органические примеси ректификацией невозможно. Поэтому в промышленности этим методом пользуются лишь для грубого разделения, после чего остаток примесей, в том числе и муравьиную кислоту, в полуфабрикатах, предназначенных для выработки чистой уксусной кислоты, разрушают с помощью окислителей.

Ректификационные аппараты периодического действия. Ректификационный аппарат периодического действия для разгонки сырой уксусной кислоты представляет собой медный или чугунный куб, футерованный кислотоупорными плитками и снабженный медной или же-

рамиковой тарельчатой колонной, медным дефлегматором и медным холодильником. На рис. 12 изображен ректификационный аппарат периодического действия.

В последнее время ректификационные аппараты для уксусной кислоты изготовляют также из хромоникелевой кислотоупорной стали и из титана.

Дефлегматор и холодильник обычно делают змеевиковыми, а у больших аппаратов — оросительного типа, так как они меньше корродируют и их удобнее ремонтировать.

Для колонн малых диаметров (до 800 мм) применяют ситчатые тарелки, для колонн большего диаметра — колпачковые. Те и другие изготовляют из меди. Ситчатые тарелки бывают также керамиковые. Ситчатые тарелки проще колпачковых и в то же время достаточно эффективны. Однако ситчатые тарелки нельзя использовать для ректификации кислоты, сильно загрязненной смолами, так как отверстия тарелок легко забиваются смолистыми веществами.

Отверстия в ситчатых тарелках имеют диаметр 3 мм и находятся на расстоянии 10–12 мм. Суммарное сечение отверстий тарелки равно от $1/15$ до $1/20$ поперечного сечения колонны. Жидкость на ситчатых тарелках поддерживается пульсирующим паром, мешающим ей стекать через мелкие отверстия. Чтобы жидкость могла удерживаться на тарелках при таких отверстиях, достаточно иметь скорость пара в колонне 0,3 м/с. Для перетока жидкости с тарелки на тарелку служат особые переточные трубы. Для создания гидравлического затвора концы этих труб погружены в стаканчики, расположенные ниже тарелок. На дне стаканчиков обычно имеется одно маленькое отверстие, через которое в случае остановки колонны жидкость может стекать вниз.

Преимущество колонн с ситчатыми тарелками состоит в том, что жидкость после окончания перегонки сама стекает с тарелок в куб и в начале новой операции ее не приходится смывать флегмой. Кроме того,

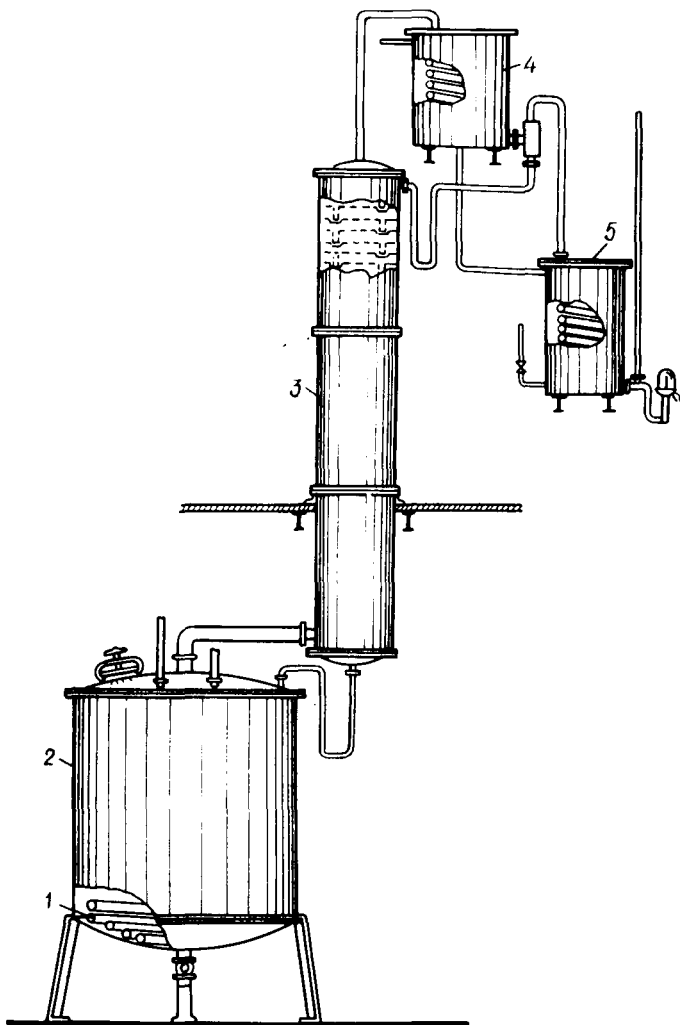


Рис. 12. Ректификационный аппарат периодического действия:

1 - нагревающий змеевик; 2 - перегонный куб; 3 - ректификационная колонна тарельчатая; 4 - дефлегматор; 5 - холодильник

ситчатые тарелки очень просты в изготовлении, а это имеет большое значение при работе с разъедающей жидкостью.

К недостаткам ситчатых тарелок относится необходимость устанавливать их в строго горизонтальном положении. При небольшом отклонении от горизонтали, допустимом для колпачковых тарелок, работа ситчатой тарелки нарушается.

Отверстия в медных ситчатых тарелках постепенно расширяются вследствие разъедания кислотой, что ухудшает работу колонны. Некоторое время это ухудшение работы устраняют усиленной подачей в колонну флегмы. При дальнейшем увеличении диаметра отверстий тарелок до 6 мм эта мера оказывается недостаточной и тарелки приходится сменять.

При случайном понижении давления в аппарате, например при изменении давления греющего пара, жидкость, находящаяся на тарелках, стекает через отверстия тарелок в куб. Наоборот, при повышении давления в аппарате сверх допустимого жидкость перебрасывается на верхние тарелки колонны, а иногда в дефлегматор и холодильник. Происходит так называемое "захлебывание" колонны. Это приводит к необходимости заново регулировать работу колонны. Таким образом, аппараты, снабженные ситчатыми тарелками, работают хорошо только при определенной постоянной скорости пара в колонне, не превышающей 0,9 м/с.

Отсутствие перечисленных недостатков при работе аппаратов, снабженных колпачковыми тарелками, привело к их большому распространению. Для увеличения коэффициента полезного действия тарелку снабжают большим количеством колпачков малого диаметра с узкими прорезями (щелями); этим достигается значительная поверхность соприкосновения пара с находящейся на тарелках жидкостью. Колпачки могут быть разнообразные, однако в условиях сильно корродирующей среды они должны быть самыми простыми.

Колпачки для медных тарелок изготовляют из того же материала или литыми из бронзы. Диаметр колпач-

ков чаще всего бывает 75; 100 или 125 мм в зависимости от диаметра колонны. Для малых колонн иногда применяют колпачки \varnothing 50 мм, а для очень больших \varnothing 150 мм.

Расстояние между колпачками должно соответствовать соотношению $12,5 + 0,25d$, где d - диаметр колпачка, мм.

Статическое погружение колпачков обычно составляет от 12 до 25 мм. Колпачки используют не только круглые, но и прямоугольные коридорного типа, перекрывающие по нескольку отверстий. Такие колпачки более удобны для жидкостей, которые вызывают необходимость частой чистки тарелок от смолистых загрязнений.

Рекомендуются и другие типы колпачков, часто довольно сложной и поэтому менее приемлемой конструкции в условиях корродирующей среды.

Колонный аппарат периодического действия имеет то преимущество, что при его простоте на нем можно разделять самые разнообразные смеси жидкостей, состоящие из многих компонентов. С помощью этих аппаратов можно последовательно и очень совершенно выделить компоненты смеси в порядке их летучести. Поэтому часто окончательную ректификацию или очистку уксусной кислоты производят именно в аппаратах периодического действия.

Работу колонны регулируют главным образом количеством подводимого тепла. После того как в смотровом фонаре конденсатора появится дистиллят, регулирование паровым змеевиком при достаточном количестве флегмы обычно не производят, за исключением тех случаев, когда температура паров, поступающих в дефлегматор, и давление паров в кубе начнут заметно изменяться. В качестве контрольных приборов служат указатель в колонне, термометры и измерители количества флегмы и дистиллята.

При постоянном давлении греющего пара теплопередача является постоянной. Вследствие этого объем

проходящих через колонну паров становится также постоянным во все время работы колонны, что очень важно для установления правильного режима ректификации.

Чтобы поддерживать скорость паров в колонне постоянной, устанавливают специальные автоматические регуляторы подачи пара.

Оптимальная скорость паров уксусной кислоты в тарельчатых колоннах колеблется от 0,4 до 0,6 м/с. Она зависит от устройства тарелок и от расстояний между ними. При ситчатых тарелках эти скорости соответствуют расстоянию между тарелками от 110 до 170 мм, а при колпачковых — от 150 до 230 мм.

Ректификационные аппараты непрерывного действия.

В простейших колонных ректификационных аппаратах непрерывного действия имеется лишь одна колонна, которая состоит как бы из двух колонн, поставленных одна на другую. Нижняя часть колонны называется исчерпывающей, а верхняя — укрепляющей. Границей между этими частями служит место ввода уксусной кислоты, подлежащей разгонке. Тарелку, на которую поступает эта кислота, называют тарелкой питания. На тарелку питания сырая уксусная кислота поступает обычно в парообразном состоянии.

Условия работы колонны периодического действия в течение всего процесса ректификации непрерывно меняются, так как состав кубовой жидкости и, следовательно, состав паров, поднимающихся в колонне, постепенно изменяются. Это в значительной степени усложняет регулировку работы колонны и ее автоматизацию. Колонны непрерывного действия не имеют этого недостатка, так как в них при установившемся режиме составы жидкости и пара на каждой тарелке постоянны. Кроме того, при непрерывной работе устраняются простои аппарата, неизбежные во время наполнения, разогревания и очистки куба колонны периодического действия, а сам процесс ректификации уксусной кислоты протекает быстрее, так как разбавленная и концентрированная кислоты выходят из колонны одновременно. Следовательно, производительность аппа-

ратов непрерывного действия выше, чем аппаратов периодического действия. Кроме того, потери греющего пара при непрерывной ректификации ниже, чем при периодической.

Колонна аппарата непрерывного действия делается выше в 1,5–2 раза за счет исчерпывающей части, чтобы избежать повторной ректификации слабого дистиллята, неизбежной у аппарата периодического действия.

Все же в одноклонном аппарате непрерывного действия нельзя достигнуть достаточной очистки кислоты, особенно, если она сильно загрязнена. Трудно также получить ледяную уксусную кислоту, если колонна снабжена ситчатыми тарелками. В этом случае малейшее нарушение режима колонны приводит к тому, что слабая флегма с верхних тарелок колонны легко стекает вниз и разбавляет концентрированную кислоту. В колонном аппарате периодического действия такое нарушение режима сказывается лишь на удлинении операции.

Поэтому аппараты непрерывного действия устанавливают чаще с двумя и даже с тремя колоннами, в которых ректификация и очистка уксусной кислоты происходит не хуже, чем в аппаратах периодического действия, ввиду большего суммарного количества тарелок в этих аппаратах. Обычно — это мощные аппараты, снабженные колпачковыми тарелками.

Ниже приводится описание двух типов установок непрерывного действия, имеющих по две колонны в каждой установке.

В одной из установок первого типа (рис. 13) главная колонна для ректификации уксусной кислоты-сырца имеет диаметр 1850 мм, высоту 13 м и 50 колпачковых тарелок. Вторая колонна имеет диаметр 1850 мм, высоту около 3 м и 10 колпачковых тарелок. Всего в обеих колоннах 60 колпачковых тарелок. Производительность такой установки 500 кг/ч ледяной кислоты из 1200 кг 50%-ной кислоты-сырца.

Работает аппарат следующим образом. Сырая уксусная кислота поступает в испаритель 1, откуда ее

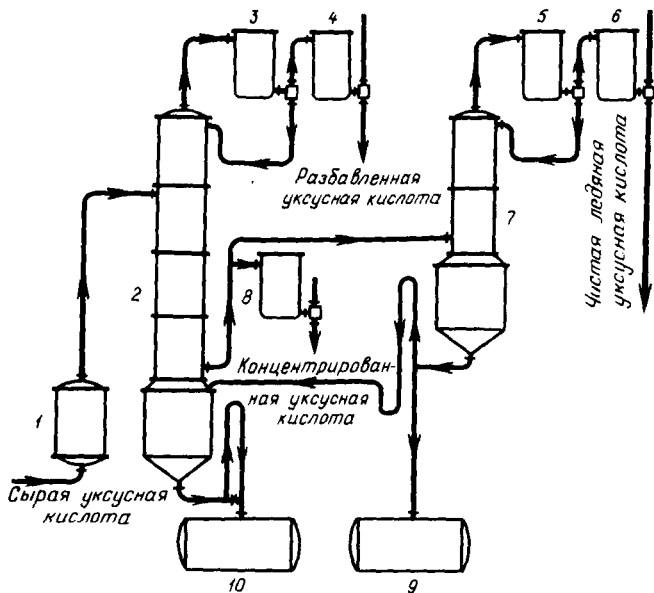


Рис. 13. Двухколонный ректификационный аппарат непрерывного действия (первый тип)

пары попадают в ректификационную колонну 2 на тарелку, расположенную несколько выше середины. Пары разбавленной уксусной кислоты проходят в дефлегматор 3 и далее в холодильник 4; пары концентрированной уксусной кислоты и высококипящих примесей отбирают из нижней части колонны и направляют в малую колонну 7, где происходит очистка. В колонне 7 пары уксусной кислоты освобождаются от гомологов и прочих высококипящих примесей и конденсируются в дефлегматоре 5 и в холодильнике 6. Если не требуется ледяная уксусная кислота большой чистоты, пары из нижней части колонны 2 можно частично или полностью конденсировать в холодильнике 8. Этот же холодильник служит для взятия проб. Кубовые остатки из колонн 2 и 7 периодически спускают в приемнике 9 и 10.

Ректификация на установке второго типа, имеющей в общей сложности также 60 тарелок (рис. 14), протекает несколько иначе. Сырая уксусная кислота в жидком виде поступает в колонну 2, имеющую 40 тарелок. Место ввода уксусной кислоты в эту колонну находится у десятой тарелки, считая сверху. Пары разбавленной уксусной кислоты, пройдя дефлегматор 3, конденсируются в холодильнике 4, из которого конденсат стекает в сборник 5. Пары концентрированной уксусной кислоты из нижней части колонны 2 поступают в холодильник 1, откуда вытекает ледяная уксусная кислота. Разбавленная уксусная кислота из сборника 5 через регулятор скорости подачи 6 поступает во

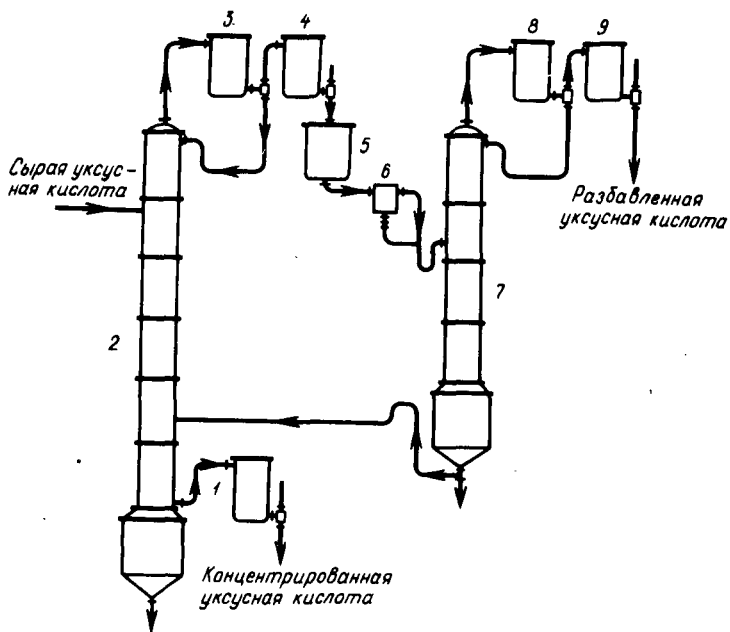


Рис. 14. Двухколонный ректификационный аппарат непрерывного действия (второй тип)

вторую колонну 7, имеющую 20 тарелок. В этой колонне процесс ректификации повторяется. Пары еще более разбавленной уксусной кислоты поступают в дефлегматор 8 и далее в холодильник 9, а концентрированная уксусная кислота собирается в кубе колонны, откуда ее направляют на дальнейшее концентрирование в колонну 2.

На ректификационных установках второго типа отгоняют разбавленную уксусную кислоту, содержащую не более 10% CH_3COOH . Поэтому выход концентрированной уксусной кислоты из сырой на этих установках значительно выше, чем на установках первого типа, но концентрированная кислота получается менее чистой.

На рис. 15 показан непрерывно действующий аппарат, имеющий три колонны. Эти колонны могут иметь ситчатые или колпачковые тарелки в зависимости от мощности колонн. Общее количество тарелок может достигать до 70 и более. Рекомендация может проводиться как при атмосферном давлении, так и под вакуумом. В последнем случае получается более чистая уксусная кислота с минимальным количеством гомологов.

Работа на таком аппарате проводится следующим образом.

Сырая уксусная кислота в жидком виде поступает как флегма в верхнюю часть исчерпывающей колонны 4, имеющей 25–35 тарелок. Пары сверху этой колонны поступают в нижнюю часть укрепляющей колонны 3, имеющей также 25–35 тарелок. Пары слабой уксусной кислоты сверху колонны 3 конденсируются в дефлегматоре–конденсаторе 1, из которого часть слабой кислоты возвращается как флегма в колонну, а часть выводится из процесса. Из средней части колонны 4 пары концентрированной уксусной кислоты идут в низ колонны 9, имеющей 20–25 тарелок, из нее отбирается ледяная уксусная кислота. Жидкость из низа колонны 9 стекает обратно в нижнюю часть колонны 4. Остаток из низа колонны 4 стекает в куб–испаритель 6, откуда пары уходят в колонну 4, а жидкость через холодильник 7 выводится в сборник для остат-

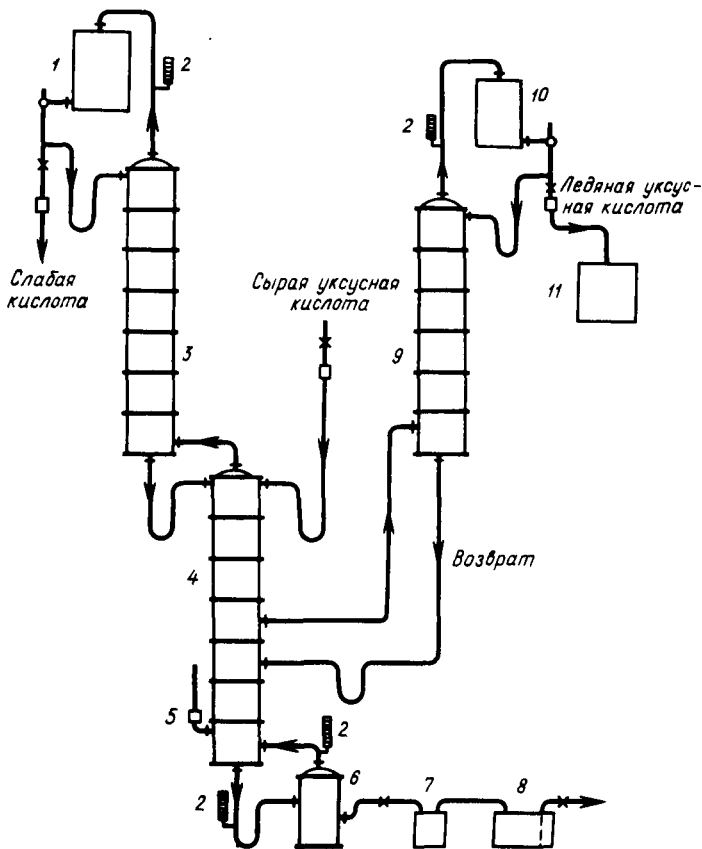


Рис. 15. Трехколонный ректификационный аппарат непрерывного действия

ков 8. Сверху колонны 9 пары ледяной уксусной кислоты конденсируются в дефлегматоре-конденсаторе 10, а конденсат частью возвращается в колонну как флегма, а частью выводится из процесса, поступая в сборник готовой продукции 11 (на рисунке: 5 - указатель давления, 2 - термометры).

В непрерывно действующих аппаратах последних конструкций характерно отсутствие холодильников за

дефлегматорами. По соображениям упрощения управления процессом ректификации и его автоматизации при незначительной разнице в составе жидкой и паровой фаз после дефлегматора легкокипящую фракцию отбирают теперь не из паров, а из флегмы при полной конденсации паров в дефлегматоре-конденсаторе.

Концентрирование получающейся при ректификации слабой (10-20%-ной) уксусной кислоты выгодно производить только методами экстрагирования или азеотропной перегонки. Там, где отсутствует соответствующее оборудование, стараются получать кислоту с концентрацией 30%, которую иногда выпускают как готовый продукт в виде технической уксусной кислоты.

Иногда слабую уксусную кислоту используют для производства уксуснокислых солей (натриевой, свинцовой и др.).

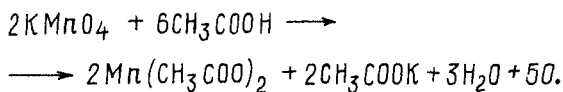
Химическая очистка уксусной кислоты

В концентрированную уксусную кислоту, очищенную в ректификационных аппаратах, переходит лишь очень небольшое количество примесей, содержащихся в сыром продукте. Однако такая примесь, как муравьиная кислота, попадает в дистиллят так же легко, как и вода, с которой она образует азеотропную смесь, кипящую при 107°C . Поэтому муравьиная кислота присутствует как в разбавленной, так и в концентрированной уксусной кислоте.

Наибольшее количество муравьиной кислоты присутствует, как уже упоминалось, в погонах, содержащих от 70 до 90% уксусной кислоты. Минимальное количество ее может присутствовать лишь в погонах, близких по содержанию к ледяной уксусной кислоте. Однако в концентрированных продуктах могут остаться и другие, менее значительные органические примеси. Поэтому чтобы получить чистую уксусную кислоту, концентрированную кислоту подвергают химической очистке с помощью окислителей.

В качестве окислителей для очистки уксусной кислоты применяют марганцовокислый калий (перманганат калия) и двуххромовокислые калий и натрий.

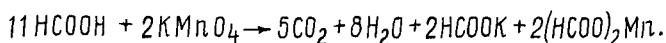
Марганцовокислый калий $KMnO_4$ представляет собой блестящие темно-фиолетовые кристаллы плотностью $2,703 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде, с малиново-фиолетовым окрашиванием раствора (цвет иона MnO_4'). Растворимость в 100 частях воды составляет 6,4 части при $20^\circ C$ и 22,2 части при $60^\circ C$. В водном растворе перманганата калия постепенно раскисляется до перекиси марганца, осаждающейся в виде гидрата (осадок бурого цвета). В уксусной кислоте и в других кислотах эта соль раскисляется до бесцветной соли закиси марганца; окрашенный раствор обесцвечивается, не выделяя бурого осадка



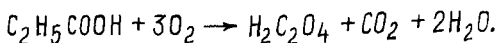
Так необходимо всегда учитывать, что избыточное внесение перманганата ведет к его неоправданным потерям, а также к потерям некоторого количества самой уксусной кислоты.

Кристаллический перманганат калия при внесении в теплую концентрированную уксусную кислоту воспламеняет ее пары. Вспышка паров происходит и тогда, когда кристаллический перманганат быстро обливают уксусной кислотой.

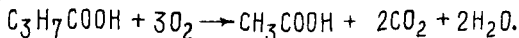
Перманганат калия энергично окисляет примеси, присутствующие в уксусной кислоте. Двоокись серы окисляется перманганатом в кислом растворе в серную кислоту. Муравьиная кислота разрушается с образованием двоокси углерода:



Пропионовая кислота окисляется с образованием щавелевой кислоты¹:



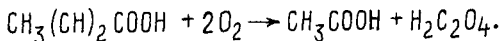
Масляная кислота частично переходит в уксусную кислоту, а частично разрушается с образованием двуокиси углерода:



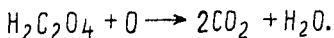
Уксусный альдегид, метилацетат и ацетон окисляются до уксусной кислоты.

Этилидендиацетат окисляется до уксусного ангидрида, который, гидратируясь, также превращается в уксусную кислоту.

Непредельные кислоты легко окисляются, превращаясь в предельные кислоты. Например, при окислении кротоновой кислоты получают уксусную и щавелевую кислоты:



Последняя, однако, при нагревании легко окисляется с образованием углекислого газа и воды:



Что касается высококипящих сложных эфиров и терпеноидов, присутствующих в лесохимической уксусной кислоте, то при приготовлении пищевого продукта в их полном удалении нет необходимости, так как они в значительно больших количествах находятся в биохимическом уксусе, употребляемом в пищу, улучшая его качество (см. гл. 4). Тем не менее и они подвергаются окислению, образуя уже нежелательные при приготовлении пищевого продукта примеси.

¹ Избирательное окисление перманганатом калия пропионовой кислоты с образованием щавелевой кислоты послужило основой для определения этой кислоты в присутствии уксусной и муравьиной кислот.

Технический марганцевоокислый калий содержит 95-99% $KMnO_4$.

Двуххромовокислый калий (калиевый хромпик) $K_2Cr_2O_7$ представляет собой крупные красновато-желтые кристаллы плотностью $2,70 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 395°C . С водой не кристаллизуется. Ядовит. В 100 частях воды растворяется 12,4 части соли при 20°C и 94,1 части при 100°C . Раствор калиевого хромпика имеет металлический вкус и дает кислую реакцию. В безводной уксусной кислоте калиевый хромпик не растворим.

Технический продукт содержит 67-67,3% CrO_3 , или 98-98,5% $K_2Cr_2O_7$.

Двуххромовокислый натрий (натриевый хромпик) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ представляет собой крупные красновато-желтые кристаллы, расплывающиеся на воздухе вследствие поглощения влаги. Плотность обезвоженного натриевого хромпика равна $2,72 \text{ г/см}^3$. Хромпик, содержащий кристаллизационную воду, теряет ее при нагревании до 110°C ; плавится при 320°C . В 100 частях воды растворяется 109,2 части при 15°C и 162,8 части при 100°C . В безводной уксусной кислоте натриевый хромпик растворяется лишь за счет своей кристаллизационной воды.

Технический продукт имеет вид сплавленных кусков. В последние годы выпускается также в гранулированном виде. Содержит примесь сульфата натрия до 1,5%, который уменьшает гигроскопичность натриевого хромпика. Содержание хромового ангидрида в техническом продукте равно 66,3-69,5%.

При действии кислот двуххромовокислые соли выделяют хромовый ангидрид CrO_3 , продукт разложения, известной только в растворе двуххромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$, который и является окислителем.

Действие хромового ангидрида на примеси, находящиеся в уксусной кислоте, аналогично действию перманганата калия. Уксусную кислоту хромовый ангидрид не окисляет даже при кипячении. При раскислении оранжевые растворы двуххромовокислых солей зеленеют.

Для очистки уксусной кислоты иногда применяют хромовый ангидрид. В непосредственном виде хромовый ангидрид представляет собой красные игольчатые кристаллы, легко растворимые в воде (167,4 части на 100 частей воды при 20°C), но не растворимые в безводной уксусной кислоте. В таком виде хромовый ангидрид является очень сильным окислителем. Технический хромовый ангидрид содержит не менее 99,2% CrO₃.

Ввиду ядовитости хромовые окислители не применяются при приготовлении пищевой уксусной кислоты.

При работе с хромпиками и хромовым ангидридом нужно иметь в виду, что пыль этих веществ сильно раздражает слизистые оболочки носа, вызывая кровотечение. Калиевый хромпик и особенно хромовый ангидрид могут вызвать самовозгорание различных органических веществ — соломы, бумаги, дерева, тканей, спирта, скипидара, эфирных масел и т.п.

С помощью этих окислителей удается очистить уксусную кислоту не только от большей части органических примесей, но также и от таких часто встречающихся неорганических примесей, как сернистый ангидрид, хлористый водород, сероводород и некоторые другие.

Чтобы очистить уксусную кислоту, ее предварительно обрабатывают окислителем при температуре 30–40°C, а затем перегоняют из обыкновенного куба, конденсируя пары в серебряном холодильнике.

Предварительную обработку уксусной кислоты ведут обычно в особой емкости, снабженной деревянной мешалкой. Окислитель вносят малыми порциями (по 2–3 кг) в увлажненном виде, причем не допускают подъема температуры (за счет экзотермической реакции) выше 50°C во избежание вспышки паров уксусной кислоты. После внесения заданного количества окислителя содержимое куба перемешивают не менее часа, а затем отстоявшуюся уксусную кислоту передают в перегонный куб.

Куб, из которого производят перегонку, называют эссенционным. Его изготавливают из меди или из кислотостойкой стали 1X18H9T (ЭЯ1Т). Иногда пользуются чугунными аппаратами, изнутри эмалированными или выложенными кислотостойкими плитками. Обогрев производят паровым змеевиком, медным или из той же кислотостойкой стали 1X18H9T.

Эссенционный перегонный куб небольшой мощности снабжают серебряной перекидной трубой и серебряным холодильником. Иногда у таких аппаратов вместо серебряного холодильника устанавливают керамиковый. Керамиковые холодильники ввиду плохой теплопроводности стенок изготавливают двойными. Однако для конденсации паров высококонцентрированной уксусной кислоты с успехом применяют одинарные змеевики, так как теплота испарения уксусной кислоты в шесть раз меньше теплоты испарения воды.

В крупных производствах эссенционные перегонные аппараты снабжают конденсаторами из горизонтальных серебряных труб, расположенных одна под другой в одной вертикальной плоскости. Концы труб соединены коленами. Серебряные трубы заключены в железные трубы для пропускания охлаждающей воды.

Для получения уксусной кислоты высокой чистоты при эссенционных кубах иногда устанавливают ректификационные колонны с дефлегматорами.

Иногда окислитель вводят непосредственно в эссенционный куб при загрузке кислоты. В этом случае окислитель, введенный в кристаллическом виде, попадает на нагревательный змеевик и, будучи плохо растворим, особенно в ледяной уксусной кислоте, быстро окисляет его, выводя преждевременно из строя.

Усовершенствованием в этом способе очистки уксусной кислоты является переход на непрерывный процесс окисления перманганатом, когда очищаемую уксусную кислоту пропускают в жидком виде через слой перманганата, находящегося в особом сосуде, или смешивают с водным раствором перманганата, пропуская смесь че-

рез ряд диафрагм, устанавливаемых в трубопроводе, чтобы создать турбулентность движения смеси.

Количество прибавляемого окислителя зависит от содержания примесей, которое, как мы видели, бывает различным. На практике принято прибавлять от 0,5 до 2% окислителя от массы очищаемого продукта.

Меньше всего окислителя расходуется при очистке кислоты, полученной из древесного сухоперегнанного порошка, особенно если разложение порошка производят концентрированной серной кислотой. Такое же количество окислителя необходимо также при очистке синтетической уксусной кислоты.

На одном из лесохимических заводов (Велико-Бычковском) введение дополнительной и более тщательной ректификации исходной технической ледяной уксусной кислоты позволило вовсе отказаться от применения окислителя (перманганата) при получении пищевого продукта, а при получении реактивного продукта расход окислителя составляет лишь 0,7–1,0% (7–10 кг на тонну готового продукта) [30].

Для частичной очистки уксусной кислоты, например для снижения содержания окисляемых примесей, иногда добавляют к перегоняемой кислоте 3%-ный водный раствор перекиси водорода в количестве до 0,3% от массы загрузки.

При окислении перманганатом или хромпиком остаток в кубе после отгонки уксусной кислоты содержит уксуснокислые соли К, Мп, Сг. Эти соли по накоплении их разлагают серной кислотой и отгоняют образовавшуюся уксусную кислоту. Остаток, содержащий соответствующие сульфаты, выпускают в канализацию, присоединяя затем к окшаре, перерабатываемой, как описано выше. Однако возможно разделение ацетатов или получение соответствующих гидроокисей, могущих найти применение в других производствах (например, для приготовления протрав в текстильной промышленности).

Возможно, однако, регенерировать исходный окислитель без затраты химикатов, если применить элект-

рохимический метод окисления продуктов реакции, образующихся при химической очистке. Способ такой регенерации окислителя описан в литературе [31].

Сложность операций по очистке и расход большого количества дорогостоящих окислителей заставляют изыскивать новые пути очистки сырой уксусной кислоты.

Удачные опыты в этом направлении были проведены И.А. Григоровым и И.Ф. Чистовым.

И.А. Григоров очищал кислоту, продувая через нее озонированный воздух.

И.Ф. Чистов пропускал пары кислоты через нагретый до $200-250^{\circ}\text{C}$ серебряный контакт (серебро, нанесенное на пемзу). В этом случае удавалось производить очистку не хуже, чем с помощью двуххромовокислых солей или перманганата калия.

Было установлено, что в случае очистки 80%-ной уксусной кислоты при температуре контакта 240°C разложение муравьиной кислоты происходит почти полностью (на 99%). Нагрузка на контакт равнялась $50-55 \text{ г/м}^2$ (длина слоя катализатора 218 мм).

В дистилляте остается всего лишь 0,05–0,06% муравьиной кислоты, потери уксусной кислоты при этом не превышают 0,3–0,5%. Повышение температуры контакта до $280-300^{\circ}\text{C}$ позволяет увеличить нагрузку на контакт, однако потери уксусной кислоты заметно увеличиваются.

Из контактных способов очистки уксусной кислоты от муравьиной предложен также способ, заключающийся в пропускании паров уксусной кислоты над активированной окисью алюминия с размером частиц Al_2O_3 2–4 меш при температуре $260-345^{\circ}\text{C}$ и времени контакта 1 с.

Контактный способ очистки уксусной кислоты при удачном выборе катализатора и режима работы может стать наиболее эффективным способом очистки сырой уксусной кислоты.

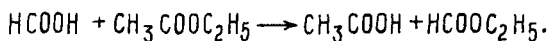
Существует также способ очистки уксусной кислоты пропусканием ее паров через нагретую до $130-140^{\circ}\text{C}$ смесь из 60 частей концентрированной серной кислоты

с 40 частями уксусной кислоты. Эта смесь находится в специальном реакторе из кислотостойкого материала, обогреваемом паром высокого давления. Пары уксусной кислоты, свободные от муравьиной кислоты, пропускают далее через брызгоуловитель (для освобождения от капелек серной кислоты) и конденсируют в серебряном холодильнике.

При исследовании этого процесса было показано, что при ректификации концентрированной технической уксусной кислоты, обработанной серной кислотой, можно получить фракцию в количестве 40–50%, удовлетворяющую требованиям на пищевую уксусную кислоту.

Из других способов очистки уксусной кислоты от муравьиной следует привести метод очистки, заключающийся в том, что к уксусной кислоте добавляют уксусный ангидрид и смесь нагревают для удаления окиси углерода, образующейся вследствие распада муравьиной кислоты. Этот метод применим лишь для очистки ледяной уксусной кислоты, но его можно использовать также для выделения уксусной кислоты из хвостовых остатков при ректификации уксусной кислоты—сырца. При этом пропионовая и масляная кислоты, присутствующие в сырце, переходят в соответствующие ангидриды, температуры кипения которых много ниже температуры кипения уксусной кислоты, и последняя при ректификации может быть выделена из хвостовых остатков в чистом виде.

Предложен также метод, по которому муравьиную кислоту с помощью этилацетата переводят в этилформиат (на основе обменной этерификации), который затем легко отогнать от уксусной кислоты:



Образование этилформиата возможно и при дробной этерификации смеси уксусной кислоты с муравьиной. Этот метод, разработанный в свое время И.Ф. Чистовым и П.Д. Борисовым, дает возможность удалить муравьиную кислоту без ее окисления. Однако для этого

требуется дополнительный расход греющего водяного пара.

На процесс очистки уксусной кислоты ректификацией благоприятно сказывается присутствие соли уксусной кислоты, в связи с чем был предложен способ промышленного получения пищевой уксусной кислоты из низкосортного сырья. Возможность такой очистки была установлена при экстрактивной (солевой) ректификации с применением в качестве разделяющего агента уксуснокислого натрия [32]. Здесь, по-видимому, имеет место превращение муравьиной кислоты в соль на основе обменной реакции.

Существуют и другие методы, например методы, основанные на реакции взаимного обмена, ступенчатой нейтрализации и др. Однако они пока далеки от реализации.

Иногда химические методы применяют для полного обезвоживания ледяной уксусной кислоты, которого невозможно достигнуть путем ректификации. Например, уксусную кислоту обрабатывают прокаленным сульфатом натрия при температуре не выше 30°C. После тщательного перемешивания сульфат натрия, получающийся в кристаллическом виде, отфильтровывают или отстаивают, а обезвоженную уксусную кислоту перегоняют. Используют также метод обезвоживания с применением соответствующего количества уксусного ангидрида, который, гидратируясь за счет воды, переходит в уксусную кислоту. Существуют и другие методы полного обезвоживания. Однако все они используются лишь в небольших масштабах.

В научно-исследовательских лабораториях для получения более чистой реактивной уксусной кислоты, используемой, например, при анализе высокочистых веществ, ее дополнительно очищают либо перегонкой в кварцевом приборе, либо пропусканием через ионообменные смолы.

ГЛАВА 3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

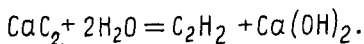
Синтез уксусной кислоты из ацетилен

Ввиду высокой реакционной способности ацетилен является весьма важным исходным материалом для синтеза целого ряда органических соединений, в том числе для синтеза уксусной кислоты.

Производство синтетической уксусной кислоты из ацетилен получило широкое развитие и прочно вошло в промышленность тяжелого органического синтеза. В некоторых странах главным потребителем ацетилен является производство уксусной кислоты.

В основе этого процесса лежит реакция гидратации ацетилен в ацетальдегид, который затем окисляют в уксусную кислоту.

Раньше ацетилен получали почти исключительно из карбида кальция. И в настоящее время карбид кальция в большинстве стран, в том числе и в Советском Союзе, является главным исходным материалом для получения ацетилен;



Реакция карбида с водой протекает при обыкновенной температуре с количественным выходом ацетилен, концентрация которого в сыром газе составляет около 99%.

Для производства карбида кальция существуют специальные заводы. Однако на многих химических заводах и в частности на заводах синтетического каучука, а также на заводах уксусной кислоты имеются карбидные цехи и цехи по получению ацетилена.

Существующий метод производства ацетилена из карбида кальция имеет недостатки, главными из которых являются громоздкость оборудования и затруднения с использованием известкового шлама-отхода, накапливающегося в больших количествах.

Поэтому до настоящего времени в связи с огромной потребностью в ацетилене как исходном сырье для многих синтезов во многих странах широко ведутся исследовательские работы по его получению из метана, этана, пропана и бутана, содержащихся в естественных и промышленных нефтяных газах, а также по выделению ацетилена из получающихся сложных газовых смесей. В этом направлении уже достигнуты крупные успехи.

Исследовательские работы ведутся также по получению ацетилена из жидких углеводородов (бензина, керосина, мазута и т.п.).

Наибольший интерес вызывает получение ацетилена из природного газа. Сейчас этот метод внедряется в промышленность и интенсивно совершенствуется. Описан промышленный синтез ацетилена в электрическом разряде (электрокрекинг), осуществляемый сейчас в СССР, США, ФРГ и других странах. Исключительно высокая скорость процесса позволяет добиваться внушительной производительности в относительно небольших аппаратах [33].

Недостатком процессов получения ацетилена из газового и нефтяного сырья является малая концентрация ацетилена в газовых смесях (не более 16%), требующая сложной и дорогостоящей операции выделения концентрированного ацетилена.

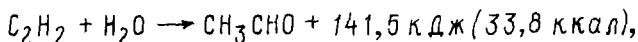
Тем не менее в настоящее время во многих странах, в том числе и в Советском Союзе, производство ацетилена из углеводородов широко внедряется в про-

мышленность, так как найдены более экономичные способы его выделения. По-видимому, ацетилен в недалеком будущем будет производиться из нефтяного сырья в больших количествах и его позиции как важнейшего исходного материала для синтеза уксусной кислоты еще более укрепятся.

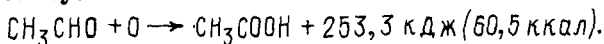
Производство ацетальдегида из ацетилена

Способы гидратации ацетилена в ацетальдегид. Синтез уксусной кислоты из ацетилена через ацетальдегид стал внедряться в промышленность начиная с 1914 г., когда появилась первая производственная установка для гидратации ацетилена в ацетальдегид под каталитическим действием солей ртути по методу М.Г. Кучерова. Это был первый технический синтез уксусной кислоты, который к настоящему времени развился в крупную отрасль промышленности и является одним из главных методов производства синтетической уксусной кислоты, а в таких странах, как Канада, Италия, Япония и некоторых других, он является главным методом.

Этот синтез проводят в две стадии. В первой стадии происходит гидратация ацетилена в ацетальдегид:



во второй стадии — окисление ацетальдегида в уксусную кислоту:



В качестве катализатора для гидратации ацетилена в промышленности применяют сульфат окиси ртути $HgSO_4$ (по Кучерову) или другие (нертутные) соединения, предложенные позднее.

Сернокислая ртуть благодаря своей активности и стойкости каталитических свойств, является наиболее подходящим катализатором для гидратации ацетилена в мягких условиях (в жидкой фазе и при невысоких температурах), в то время как нертутные соединения (окислы или соли других металлов) требуют значи-

тельно более жестких условий для проведения процесса (парогазовая фаза и высокие температуры).

Ниже описываются оба способа гидратации, причем ртутный способ, как наиболее изученный и значительно усовершенствованный, описывается более подробно.

Ртутный (жидкофазный) способ. При ртутном способе в промышленности в качестве жидкой фазы обычно применяют 6–22%-ный раствор серной кислоты с растворенной в ней окисью ртути. На практике ртути в составе сульфата окиси ртути берут в количестве 0,1–0,5% от массы катализирующей жидкости в зависимости от условий ведения процесса, рассматриваемого ниже. Учитывая, что серная кислота усиливает каталитические свойства катализатора, в разбавленные растворы ее вводят большее количество катализатора, а в более концентрированные – меньшее. Имеет значение также и температура гидратации. Не рекомендуют вводить в раствор ртути более 0,5%, так как при дальнейшем увеличении ее количества особенного улучшения не наблюдается. К тому же потери ее увеличиваются почти пропорционально ее содержанию в катализирующем растворе.

С увеличением концентрации серной кислоты в растворе резко увеличивается смолообразование. Поэтому в концентрированный раствор бесполезно вводить большое количество катализатора, так как он уже через короткое время обволакивается смолами и не проявляет в достаточной степени своего действия.

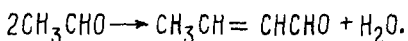
Таким образом, содержание серной кислоты и количество катализатора в катализирующей жидкости взаимно связаны. При этом концентрация катализирующей жидкости зависит от размеров поверхности соприкосновения между ацетиленом и катализирующим раствором.

Температурный оптимум реакции при применении чистого ртутного катализатора находится между 70 и 100°C и в значительной степени зависит от концентрации раствора и интенсивности перемешивания катализирующей жидкости. Так, при повышенной концентрации серной кислоты (20–22% H_2SO_4) и при доста-

точно интенсивном перемешивании оптимальная температура находится в пределах 75–80°C, а при низкой концентрации (6–7% H₂SO₄) и слабом перемешивании она равна 90–100°C.

В начале процесса, когда катализирующий раствор свежий, превращение ацетиленов в ацетальдегид за один проход составляет 40–50% при 6–7% H₂SO₄ в растворе и 50–60% при 20–22% H₂SO₄ в растворе. В дальнейшем процент превращения ацетиленов уменьшается, если катализирующий раствор не обновлять. Ввиду неполного превращения ацетиленов применяют рециркуляцию в процессе.

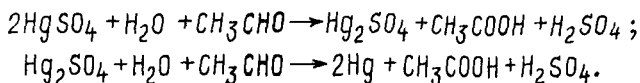
Повышенная температура и интенсивное перемешивание, а также большая скорость подачи ацетиленов способствуют уносу из раствора легколетучего ацетальдегида. Это благоприятствует правильному ведению процесса, так как накопление ацетальдегида в катализирующем растворе увеличивает его превращение, с одной стороны, в пара- и метальдегиды и далее в смолы, а с другой стороны, в кротоновый альдегид:



При этом количество кротонового альдегида может доходить до 2% и более от массы полученного ацетальдегида.

Скорость поглощения ацетиленов тем больше, чем больше концентрация серной кислоты в растворе. Однако при этом ускоряются побочные реакции (превращение ацетальдегида в кротоновый альдегид и смолообразование). Поэтому иногда бывает выгоднее проводить гидратацию ацетиленов в разбавленном растворе, несмотря на более медленное течение реакции. Однако количество серной кислоты в растворе должно быть достаточным, чтобы сернокислая ртуть полностью находилась в растворенном состоянии, так как в очень разбавленных растворах (менее 5%) сернокислая ртуть выпадает в осадок и не может оказывать каталитического действия.

Образующийся при гидратации ацетилен ацетальдегид, являясь сильным восстановителем, постепенно переводит ртутные соединения, обладающие каталитическими свойствами, в металлическую ртуть и в органические соединения ртути, не способные катализировать реакцию:



При этом металлическая ртуть быстро осаждается на дно аппарата и может быть собрана, в то время как ртутные органические соединения остаются в жидкости во взвешенном состоянии.

Эти органические соединения ртути мало исследованы. Извлеченные из отработанного катализирующего раствора, они представляют собой плохо отстаивающееся, не растворимое в воде смолистое вещество, называемое ртутным шламом, которое в дальнейшем подвергают регенерации.

Вследствие обеднения раствора сернокислой ртутью HgSO_4 поглощение ацетилен сильно замедляется и процесс нарушается. Поэтому приходится периодически или непрерывно добавлять в раствор свежий катализатор или заменять катализирующий раствор свежим. Последнее необходимо делать потому, что в растворе кроме ртутного шлама накапливаются смолистые продукты.

Восстановлению катализатора в значительной степени способствуют примеси, присутствующие в техническом ацетилене (сероводород, мышьяковистый водород, фосфористый водород). Эти примеси образуют сернистую, мышьяковистую и фосфористую ртуть, которые, разлагаясь, освобождают металлическую ртуть в высокодиспергированном виде. Ртуть в таком виде сама является сильным восстановителем и ее трудно в дальнейшем регенерировать из ртутного шлама. Поэтому ацетилен предварительно хорошо очищают от вредных примесей в специальных очистительных установках.

Присутствие воздуха в реакционном аппарате нежелательно, так как ацетилен, сильно разбавленный воздухом или другими газами, гидратируется крайне медленно. Поэтому всю аппаратуру и коммуникации время от времени продувают ацетиленом.

Реакция гидратации ацетилена сопровождается выделением значительного количества тепла (141,5 кДж/моль). Это тепло частично уносится из реакционного аппарата вместе с ацетальдегидом, парами воды и избыточным ацетиленом. Остальную часть тепла приходится снимать охлаждающей водой. Подавая соответствующий избыток ацетилена, можно регулировать тепловой режим процесса так, чтобы не прибегать ни к охлаждению реакционного аппарата, ни к его подогреву.

Когда применяют слабые катализирующие растворы, всегда приходится подогревать аппарат. Подогревание осуществляют введением острого пара в катализирующий раствор.

Вследствие большой стоимости ртутного катализатора, часть которого в производстве неизбежно теряется, вопрос об уменьшении его потерь является одним из основных при синтезе ацетальдегида из ацетилена. Поэтому все время ведутся работы по изысканию дешевых заменителей ртути или веществ, способствующих удлинению срока действия ртутного катализатора.

Для удлинения срока службы ртутного катализатора были предложены окислители, такие как перекись водорода, перекиси некоторых металлов (свинца, марганца, церия), персульфат аммония, а также двуххромовокислый калий. Предложено также добавлять в катализирующую жидкость сульфат окиси железа, который окисляет закисную сернокислую ртуть в окисную:



Добавление в катализирующую жидкость сульфата окиси железа обеспечивает непрерывное окисление иона одновалентной ртути. Хотя эта операция полностью не избавляет от необходимости восстанавливать действие

катализатора вне гидратационного аппарата, все же количество регенерируемого ртутного катализатора немного уменьшается.

Такой усовершенствованный процесс получил общее признание, так как удлинение срока службы катализатора в растворе не только снижает его расход, но и улучшает сам каталитический процесс.

На основании опытных работ, проведенных в Советском Союзе, было установлено, что выход ацетальдегида из ацетилена при хорошо проведенном процессе может достигать 95–96% от теоретического.

В последние годы в связи с применением колонных гидрататоров в них вводят металлическую ртуть в непосредственном виде, растворяя ее в самом аппарате и, пользуясь одновременно сернокислой окисью железа в качестве окислителя, реакцию проводят при температуре, близкой к температуре кипения. В этом случае реакция протекает значительно быстрее; выход ацетальдегида достигает уже 97,3% от теоретического, а расход ртути снижается до минимума.

Устройство и работа гидратационных аппаратов. Для проведения реакции гидратации раньше применяли реакторы (гидрататоры, или конверторы) периодического или полунепрерывного действия, представлявшие собой вертикальные закрытые цилиндрические аппараты, снабженные мешалками, а в настоящее время применяют исключительно колонные аппараты непрерывного действия. Гидратация ацетилена в аппаратах периодического действия имеет ряд недостатков: значительный расход электрической энергии на перемешивание, коррозия перемешивающих устройств, периодичность процесса и др. Поэтому реакторы с мешалками постепенно вытеснялись непрерывно действующими аппаратами колонного типа, более экономичными в отношении расхода энергии и материалов. Вначале колонны гидратации заполняли насадкой, но впоследствии от этого отказались.

В промышленности в настоящее время применяют безнасадочные колонные гидрататоры, главным обра-

зом барботажного типа, описанные ниже. В колонных аппаратах превращение ацетилен в ацетальдегид достигает 60%, в то время как в аппаратах периодического действия (с мешалкой) такой процент превращения получался лишь в начале процесса и при высокой концентрации серной кислоты, а в среднем не превышал 40%.

Высокая степень превращения ацетилен в ацетальдегид в колонных аппаратах объясняется большой высотой этих аппаратов (высота столба катализирующей жидкости достигает 12 м и более). Благодаря этому получают не только повышение производительности катализирующего раствора, но и значительное снижение количества ртути в обороте.

В современных промышленных установках благодаря интенсификации процесса контактирования содержание активной ртути не превышает 0,25% от массы катализирующего раствора.

Однако основное снижение расхода ртутного катализатора достигается главным образом за счет удлинения срока его службы. Для этого к катализатору добавляют окислители, обычно соли трехвалентного железа, увеличивающие срок службы ртутного катализатора почти в два раза.

Как показала практика, выход ацетальдегида с 1 кг ртути увеличился почти в пять раз. В частности, это стало возможным благодаря добавкам окислителей. Если при отсутствии окислителей содержание активной ртути в катализирующем растворе едва ли можно было уменьшить ниже 0,25%, то с применением окислителей содержание активной ртути было доведено до 0,15% и менее от массы катализирующего раствора.

Таким образом, на современных заводах расход ртути (количество ртути в обороте) снижается в несколько раз, а безвозвратные потери ртути составляют иногда лишь немногим более 0,1 кг на 1 т произведенного ацетальдегида.

Расход ртути на единицу массы полученного ацетальдегида (или выход ацетальдегида на 1 кг ртути)

является одним из важнейших показателей работы гидратационной установки. Поэтому количеству ртути в обороте и регенерации ртутного шлама обычно уделяют особое внимание, так как стоимость ртутного катализатора и его регенерация оказывают решающее влияние на стоимость ацетальдегида.

Ниже описана работа гидратационной установки, в которой катализирующим раствором служит раствор сульфата железа и окиси ртути в разбавленной серной кислоте (20–22%–ной).

Раствор содержит около 5–6% сульфата трехвалентного железа (в пересчете на Fe) и около 0,1% солей ртути (в пересчете на металлическую ртуть). Этот раствор циркулирует в системе, и к нему непрерывно добавляют свежий катализирующий раствор.

Гидратацию ацетиленов проводят в аппаратах колонного типа без насадки, работающих непрерывно.

Колонна (рис. 16) изготовлена из стали, гуммирована изнутри и состоит из двух основных частей. Размеры нижней части колонны – диаметр 1,8 м, высота 12 м; размеры верхней, расширенной части – диаметр 3 м, высота около 3 м. Производительность такой колонны 5–6 т чистого ацетальдегида в час.

Катализирующий раствор в количестве 2,5–3 м³ в час непрерывно поступает в нижнюю часть колонны. Отработанный раствор, вытекающий из верхней части колонны, направляют на регенерацию.

Свежий 97%–ный ацетилен в количестве 3000–3500 м³ в час (при нормальных условиях) подают через барботер под давлением до 0,317 МПа (до 2,2 ати) в низ аппарата. Перед вводом в аппарат свежий ацетилен смешивается с оборотным ацетиленом примерно 85%–ной чистоты, количество которого составляет 45–50% (по объему) от вошедшего в колонну. Одновременно с ацетиленом и свежей катализирующей жидкостью в колонну вводят острый пар в количестве около 1,5 т в час под давлением 0,317 МПа (2,2 ати), как и ацетилен. Температура жидкости в

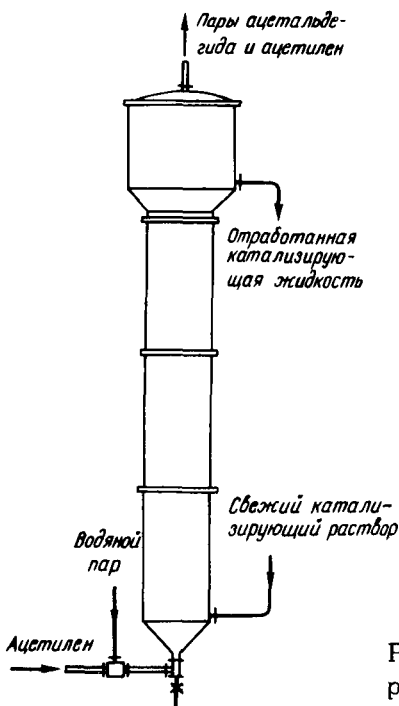


Рис. 16. Колонный гидрататор

реакторе при установившемся режиме составляет $90-95^{\circ}\text{C}$.

Смолистые продукты конденсации ацетальдегида обладают пенообразующим действием, вследствие чего во время реакции происходит сильное вспенивание. Верхняя, расширенная часть колонны, служит вместительным для образующейся пены.

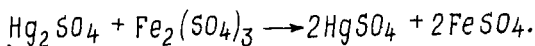
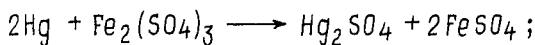
Особенностью работы описанного гидрататора является отсутствие устройств для принудительного отвода тепла реакции в виде рубашек, выносных холодильников и т.п. Тепло, выделившееся при гидратации ацетиленов, отводится током самого ацетилена. Последний подается в гидрататор со скоростью, обеспечивающей полный отвод тепла за счет испарения и уноса продук-

тов реакции и воды вместе с непрореагировавшим ацетиленом. На испарение веществ, уносимых током газообразного ацетилена, и затрачивается выделившаяся теплота реакции.

В современных модификациях непрерывного процесса, который ведут в полых барботажных колоннах описанного выше устройства, восполнение ртутного катализатора, легко превращающегося в недействительный ртутный шлам, осуществляют путем введения в реакционную систему металлической ртути (а не ее окиси, которую необходимо специально готовить). При этом температуру реакции поддерживают 97°C, а отработанную катализирующую жидкость выводят в систему регенерации, которая работает также по непрерывной схеме.

Введение в процесс металлической ртути в непосредственном виде значительно упрощает технологическую схему производства в целом.

При введении в гидрататор металлической ртути обязательным условием является ее распыление и достаточное введение окислителей. Под действием окислителей в присутствии серной кислоты ртуть, а также соединения закиси ртути, которые могут образоваться в процессе, довольно легко переходят в соответствующие производные окиси, которые необходимы для процесса гидратации. Например:



Ниже приводится описание схемы технологического процесса гидратационной установки в крупном производстве, в котором используется описанный выше полый колонный гидрататор непрерывного действия (рис. 17).

Очищенный ацетилен сжимается компрессором 1 до 0,298–0,317 МПа (2,0 – 2,2 ати), т.е. настолько, чтобы он смог преодолеть сопротивление столба

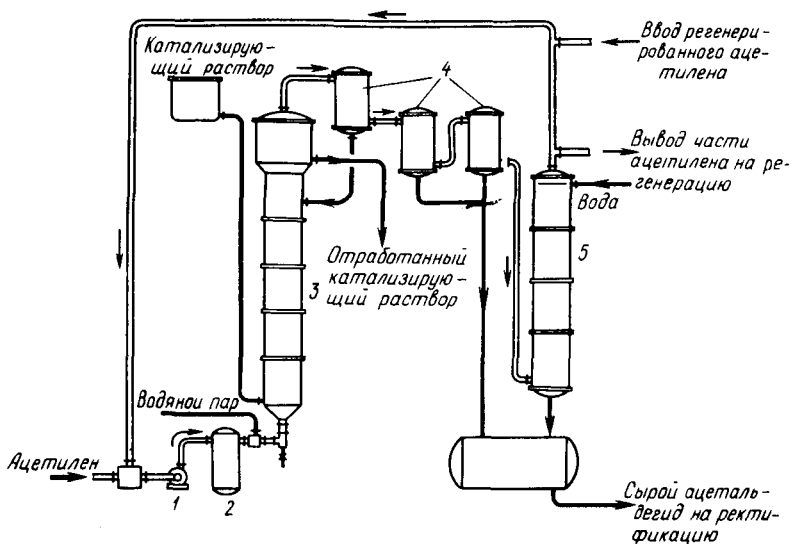


Рис. 17. Схема гидратационной установки с непрерывным получением ацетальдегида из ацетилена

жидкости в реакторе и сопротивление в трубопроводах. Сжатие ацетилена до больших давлений представляет некоторую опасность, так как может привести к взрыву, особенно при значительном попадании воздуха. Сжатый (компримированный) ацетилен, пройдя промежуточный буфер 2 и гидравлический затвор, поступает в гидрататор 3.

Перед входом ацетилена в реактор в ацетиленопровод подается водяной пар, необходимый для подогревания реактора, а также для создания более безопасных условий со сжатым ацетиленом.

Ацетилен, поступая в нижнюю часть гидрататора, барботирует (проходит вверх в виде мелких пузырьков) через столб катализирующей жидкости, при этом около 60% его превращается в ацетальдегид; а остальные 40% выходят из реактора в смеси с ацетальдегидом.

Металлическую ртуть вводят периодически в верхнюю часть гидрататора (через воронку, изготовленную в виде бункера). Таким образом восполняется убыль ртути, отходящей со шламом, образующимся при работе гидрататора.

Газы, выходящие из гидрататора, содержащие ацетальдегид, направляются в три последовательно работающих трубчатых конденсатора 4, изготовленные из стали V4A¹. В первом из них, который одновременно служит брызгоуловителем, охлаждаемом до 80–85°C, конденсируется вода с очень небольшим количеством ацетальдегида. Этот конденсат вместе с уловленной катализирующей жидкостью возвращают в реактор. Во втором и третьем конденсаторах, охлаждаемых до 20–25°C, сжижается остальная вода, а также ацетальдегид.

Упругость насыщенных паров ацетальдегида весьма высока даже при низких температурах, поэтому значительная часть паров ацетальдегида всегда уносится из конденсаторов вместе с ацетиленом. Если этот ацетальдегид возвращать вместе с ацетиленом обратно в реактор, он в значительной части осмолается. В результате выход ацетальдегида уменьшается и снижается эффективность катализатора. Кроме того, газы, содержащие ацетальдегид, в присутствии даже незначительных количеств воздуха, корродируют циркуляционный насос и прочее оборудование. Поэтому газ, выходящий из конденсаторов, пропускают через насадочную промывную колонну (скруббер) 5, орошаемую некоторым небольшим количеством воды, которая отмывает ацетальдегид от ацетилена.

Колонна (скруббер) выложена изнутри резиной (гуммирована) и имеет насадку из цилиндрических колец. Для орошения обычно используют фюзельную воду, по-

¹ Сталь немецкой марки V4A соответствует отечественной стали X18H12M2T (с добавкой 2–2,5% молибдена).

лученную при ректификации ацетальдегида (после его отгонки из альдегидной воды).

Для промывки газов устанавливают две такие колонны, работающие последовательно, причем вода для промывки поступает сначала во вторую колонну, а затем в первую в противотоке к газам. Температура промывки во второй колонне (внизу) поддерживается около 20°C , а в первой – около 40°C с тем, чтобы, с одной стороны, не было большого поглощения ацетиленом, а с другой – по возможности отмыть оставшийся в газах ацетальдегид.

Содержание ацетальдегида в промывной воде, вытекающей из первой (по ходу газа) промывной колонны, колеблется от 6 до 8%.

Циркулирующий в системе ацетилен постепенно накапливает в себе воздух, который просасывается через неплотности, выделяется из воды, где он находится в растворенном виде, и т.п. Воздух, накапливающийся в циркулирующем газе, мешает нормальному ведению процесса; он, в частности, способствует побочным реакциям образования окиси и двуокиси углерода и замедляет гидратацию ацетиленом.

Газ после второй промывки состоит на 85% из ацетиленом, остальное в нем инертные и другие примеси (азот, кислород, углекислый газ, окись углерода). Этот газ снова возвращают в реактор через компрессор со свежим ацетиленом.

Так как инертные примеси, накапливаясь, ухудшают контактирование и намного уменьшают производительность гидратационной установки, а кислород (из воздуха) в количестве более 2% (объемных) создает опасность взрыва, часть циркулирующего ацетиленом (около 10%) выводят из системы на очистку в специальную установку, после чего возвращают в процесс. Иногда этот ацетилен используют для производства винилацетата, ацетиленовой сажи и т.п.

Регенерация газа заключается в том, что он под давлением 0,494–0,592 МПа (4–5 ати) (с помощью

специального ротационного водокольцевого компрессора, обеспечивающего безопасность компрессии) пропускается через колонну, орошаемую 0,5%-ным раствором NaOH, поглощающим углекислоту; при этом поглощается также основное количество ацетилена. Поглощенный ацетилен выделяется из раствора в особой отпарной колонне. В результате регенерации получается ацетилен 96%-ной чистоты. Не растворившийся в щелочном растворе газ, содержащий около 25% C_2H_2 , снова возвращают на регенерацию, а остаток газа, состоящий главным образом из азота и кислорода, выпускают в атмосферу.

Конденсат из второго и третьего (по ходу газа) конденсаторов, содержащий до 20% ацетальдегида, смешивается с альдегидной водой из 1-й промывной колонны, содержащей 6-8% ацетальдегида, и подается на ректификацию. Эта водно-альдегидная смесь содержит около 10% ацетальдегида и является ацетальдегидом-сырцом.

На некоторых заводах выходящие из реактора газы сразу направляют в промывные колонны без предварительной конденсации ацетальдегида в конденсаторах. Такой метод значительно проще, однако концентрация сырого ацетальдегида при этом не превышает 6%, так как получаются большие объемы сырца, что затрудняет в дальнейшем его ректификацию.

В отработанном катализирующем растворе, выходящем непрерывно сверху гидратационной колонны, содержится ртутный шлам, смолистые вещества и суспендированная в виде мельчайших капелек металлическая ртуть. Ртутный шлам отстаивают или отфильтровывают и перерабатывают для извлечения ртути, а раствор регенерируют и возвращают в процесс.

Большой интерес представляет способ регенерации ртутного катализатора непосредственно в катализирующем растворе электрохимическим путем, позволяющим увеличить срок его действия в несколько раз [34]. Од-

нако подробных данных об этом процессе не опубликовано.

Нерту́тный (газо́фазный) способ гидратации ацети́лена. Основным недостатком гидратации ацети́лена с применением ртутного катализатора является необходимость регенерации ртутного шлама и отработанного катализирующего раствора, получающегося в большом количестве. Это довольно сложная и дорогая операция, при которой неизбежно теряются значительные количества дорогостоящей ртути. Кроме того, работа с ртутью и ртутными солями создает опасность ртутных отравлений.

Это побудило искать другой метод гидратации ацети́лена, при котором применение ртутного катализатора исключалось бы или сводилось к минимальным количествам.

В этом направлении было проведено много исследований, в результате которых найдены нерту́тные катализаторы, способствующие гидратации ацети́лена в газовой фазе в смеси с водяным паром. В качестве катализаторов предложены окислы многих металлов (цинка, магния, железа никеля, кобальта, хрома, меди, алюминия и др.), а также многие соли фосфорной, борной и других кислот. Температура процесса предлагалась от 250 до 450°С.

Высокие выходы ацетальдегида получаются при условии значительного разбавления ацети́лена водяным паром и при пропускании парогазовой смеси с большой объемной скоростью, уменьшающей до долей секунды продолжительность контакта с катализатором.

В этих условиях в значительной мере подавляются побочные реакции и увеличивается выход ацетальдегида. Однако поскольку каталитический процесс приходится вести при высокой температуре, он неизбежно сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов, в том числе и высокополимерных. При этом катализатор довольно быстро обволакивается смолами и теряет свою активность. В этом заключается основной недостаток парофазного процесса.

В Германии в 1943 году заводом И.Г. Хюльза разработан технологический процесс для переработки ацетилена в парогазовой фазе. В этом процессе использовались катализаторы из солей меди (фосфат меди, а также полухлористая медь) в виде гранул. Расход ацетилена на 1 т ацетальдегида составляет 550–580 м³ (647–680 кг). Регенерация катализатора проводится нагреванием его в токе воздуха для выжигания угля и смолы. Катализаторы солей меди на опытных установках работали до 500 ч с общим выходом ацетальдегида до 400–600 г на 1 л катализатора в час.

Испытанный в Советском Союзе кадмий–кальций–фосфатный катализатор показал более высокую активность и стабильность [35]. Однако вследствие постепенного накопления на поверхности катализатора смолистых веществ и углекислых отложений его также приходится периодически регенерировать. Регенерацию проводят смесью воздуха и водяного пара при 400–450°С.

Ниже приводятся показатели работы кадмий–кальций–фосфатного катализатора:

Температура контактирования, °С	340–410
Продолжительность цикла контактирования до регенерации катализатора, ч	70–100
Общая продолжительность службы катализатора, ч	до 2500
Объемное соотношение ацетилена к водяному пару	1:7 до 1:10
Объемная скорость ацетилена, г/л катализатора в час	150–250
Степень конверсии ацетилена, %	45–50
Выход ацетальдегида (по ацетилену), %	88–90
Выход кротонового альдегида, %	4–6
Производительность катализатора по ацетальдегиду, г/л катализатора	140–215

Метод газофазной гидратации ацетилена (без применения ртути) при условии устранения в значительной мере побочных реакций и удлинения срока службы ка-

тализатора будет иметь определенные преимущества перед жидкофазным методом гидратации. Однако для удовлетворительного проведения процесса ацетилен, полученный из любых источников, должен быть свободен от примесей, которые могут вызывать побочные реакции, а также от примесей, отравляющих катализатор. Сейчас в связи с нахождением эффективного катализатора и лучших условий проведения процесса, при которых выход ацетальдегида становится удовлетворительным, метод гидратации ацетилена в газовой фазе без применения ртути приобретает промышленное значение.

В настоящее время парофазный (безртутный) метод гидратации ацетилена освоен и уже эксплуатируется на некоторых заводах Советского Союза.

Ректификация сырого ацетальдегида. Состав сырого ацетальдегида. При прямой гидратации ацетилена получают водные растворы ацетальдегида различной концентрации в зависимости от полноты превращения ацетилена в ацетальдегид, а также от способа выделения ацетальдегида из газовой смеси.

В зависимости от условий гидратации ацетилена и системы улавливания ацетальдегида содержание ацетальдегида составляет в сырце из холодильников 15-25%, из промывных колонн 6-8%. При смешивании этих растворов получают продукт, содержащий от 10 до 12% ацетальдегида.

При гидратации в жидкой фазе (по ртутному способу) в сырце, кроме ацетальдегида и воды, находится до 0,2% уксусной кислоты, до 2% (от массы ацетальдегида) кронового альдегида и других продуктов конденсации, около 0,2% ацетилена (по отношению к массе всего сырца), а также другие, менее значительные примеси.

При гидратации в газовой фазе (по безртутному способу) содержание кронового альдегида и других продуктов конденсации в ацетальдегиде-сырце может достигать до 10% по отношению к содержанию ацетальдегида. Кроме того, сырой ацетальдегид всегда содержит паральдегид вследствие полимеризации ацетальде-

гида. Содержание паральдегида в сыром продукте может доходить до 2% и более от массы ацетальдегида.

Такой сырой ацетальдегид нельзя перерабатывать в уксусную кислоту, а необходимо предварительно подвергнуть ректификации.

Необходимость концентрирования и очистки сырого ацетальдегида вызвана тем, что вода очень сильно замедляет процесс окисления ацетальдегида, увеличивает его потери и снижает концентрацию получающейся уксусной кислоты, а другие примеси вызывают побочные реакции и, следовательно, загрязнение готового продукта.

Кроме того, концентрировать водный раствор ацетальдегида значительно легче, чем получаемый из него водный раствор уксусной кислоты. Если в результате ректификации получить продукт с содержанием 99-100% ацетальдегида, его окисление дает сразу ледяную уксусную кислоту. Побочным продуктом ректификации сырого ацетальдегида является кротоновый альдегид и некоторое количество ацетона.

Устройство и работа ректификационных аппаратов для сырого ацетальдегида. Разделение ацетальдегида, воды и кротонового альдегида производят в ректификационных колоннах непрерывного действия, работающих под нормальным давлением или под давлением 0,3-0,4 МПа (2-3 ати).

Описание мощной установки, работающей под давлением на одном из заводов в ГДР, приводится на рис.18.

Установка эта состоит из двух колонн, изготовленных из стали 2А. В первую ректификационную колонну 2, имеющую 28 тарелок, альдегидная вода подается через теплообменник 1 на 16-ю тарелку. Над колонной расположен 2-метровый слой цилиндрических колец. Процесс ректификации протекает при давлении 0,298 МПа (при 2 ати). Температура в нижней части колонны равна 135°C, в верхней части 50°C, флегмовое число 0,5. Отгон из дефлегматора 3 пропускают через отделитель ртути 4, а далее он поступает во вторую колонну 5 для отделения C_2H_2 от альдегида. Вторая

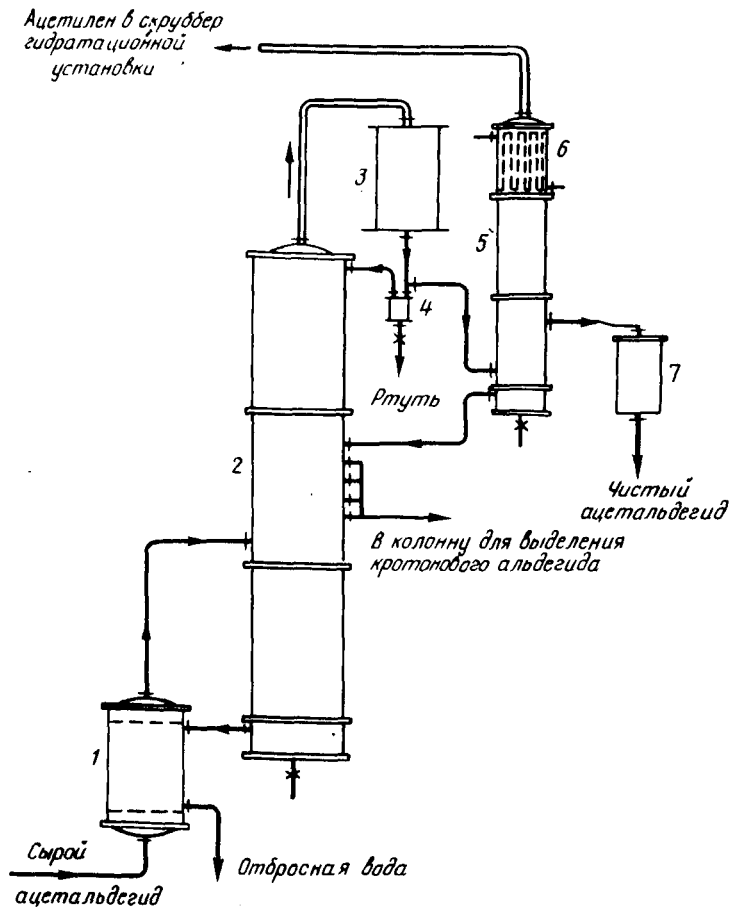


Рис. 18. Схема установки для ректификации сырого ацетальдегида (непрерывно действующий двухколонный аппарат):

1 - теплообменник; 2 - первая колонна; 3 - дефлегматор; 4 - отделитель ртути; 5 - вторая колонна; 6 - дефлегматор-осушитель; 7 - холодильник

колонна имеет 18 тарелок и работает также под давлением 0,298 МПа (2 ати) и при температуре внизу 50°С. В нижней части этой колонны выделяется уксусный альдегид 99,9%-ной чистоты, конденсируемый в холодильнике 7. Ацетилен, отходящий сверху, подвергается очистке по схеме, описанной выше.

Из средней части первой колонны 2 над ее питающей тарелкой отбирают небольшое количество жидкости, содержащей кротоновый альдегид и другие продукты. Эту жидкость также разделяют путем ректификации.

Наличие давления в описанной установке устраняет необходимость в применении охлаждающих рассолов и, следовательно, в холодильной установке большой мощности. Известно, что процесс разделения компонентов ухудшается с увеличением давления. Однако это с избытком компенсируется наличием вместо одной колонны двух колонн с большим количеством тарелок. В результате разделение компонентов протекает более полно, даже при сравнительно небольших количествах флегмы.

На некоторых заводах ректификацию ацетальдегида производят на трехколонных ректификационных аппаратах еще более высокой мощности. Впрочем, добавочные колонны всегда предусматриваются для выделения кротонowego альдегида и других побочных продуктов.

Ацетальдегид как сырой, так и ректифицированный иногда уже при непродолжительном хранении полимеризуется в паральдегид. Содержание паральдегида в ректифицированном ацетальдегиде может достигать до 20% и больше. Причиной полимеризации ацетальдегида являются, по-видимому, следы серной кислоты и катализатора, которые могут попадать в сырой ацетальдегид из гидрататора.

В случае обнаружения паральдегида проводят повторную ректификацию ацетальдегида, так как при последующей операции окисления паральдегид может накапливаться в реакторе, нарушая нормальное ведение процесса и увеличивая потери. Поэтому окислению подвергают только свежеперегнанный ацетальдегид.

В медной аппаратуре полимеризация ацетальдегида происходит в значительно меньшей степени (влияние окиси меди).

Свежеперегнаный ацетальдегид обычно имеет следующий состав, %:

Ацетальдегида	99,4–99,6
Паральдегида	до 0,1
Кротонового альдегида	до 0,1
Уксусной кислоты	0,03–0,05
Воды	0,2–0,3

Свойства ацетальдегида, Ацетальдегид CH_3CHO (мол. масса 44,05) представляет собой бесцветную легко подвижную и чрезвычайно летучую жидкость с резким запахом.

Ниже приведены важнейшие физические константы чистого ацетальдегида.

Температура кипения при давлении 0,1013 МПа (760 мм рт. ст), °С	20,8
Температура замерзания, °С	-124,6
Плотность жидкого ацетальдегида при 0°, г/см ³	0,792
Плотность жидкого ацетальдегида при 20°, г/см ³	0,781
Вязкость при 20°, сП (сантипуаз)	0,230
Теплоемкость жидкого ацетальдегида при 10°C, Дж/г·град	2,185 (0,522 кал/г·град)
Теплота испарения, кДж/кг	570 (136 ккал/кг)
Критическая температура, °С	188
Критическое давление, МПа	4,41 (43,5 атм)
Пределы взрывчатости смесей с воздухом при 18°C, % CH_3CHO	4,0–57,0
Показатель преломления, n_D^{20}	1,3316
Теплота сгорания жидкости (для 18°C и 0,1013 Па)	25055 кДж/кг (5984 ккал/кг)

С водой, уксусной кислотой, спиртом, эфиром и многими другими органическими жидкостями ацетальде-

гид смешивается во всех отношениях. С водой ацетальдегид дает гидрат состава $\text{CH}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (альдегидрат $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$), который, однако, не стоек и не может быть выделен из раствора.

При каталитическом действии концентрированных минеральных кислот ацетальдегид полимеризуется в паральдегид $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ и метальдегид $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$. Паральдегид-жидкость плотностью $0,994 \text{ г/см}^3$ при 20°C , кипящая при $124,5^\circ\text{C}$, температура затвердевания равна $10,5^\circ\text{C}$. Метальдегид – твердое кристаллическое вещество, возгоняющееся без плавления при 150°C .

Паральдегид является транспортабельной формой ацетальдегида. Его получают, прибавляя небольшое количество серной кислоты к ацетальдегиду; температура смеси повышается и реакция быстро доходит до состояния равновесия. После этого смесь промывают водой для удаления небольшого количества непрореагировавшего ацетальдегида и кислотного катализатора, а паральдегид, плохо растворимый в воде, высушивают и перегоняют. Вместо серной кислоты в качестве катализатора используют также катиониты. Существуют специальные непрерывно действующие ионитовые установки для полимеризации ацетальдегида. [36].

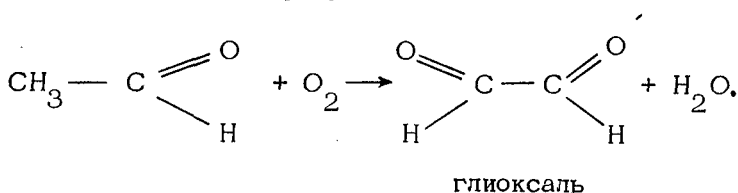
В отсутствие кислот паральдегид не деполимеризуется ни при перегонке, ни при хранении. Деполимеризация происходит при прибавлении следов серной кислоты. При осторожном нагревании ацетальдегид отгоняется, равновесие нарушается и таким образом весь паральдегид переходит в мономер.

Метальдегид образуется обычно при температуре ниже нуля в виде кристаллов. Выход его достигает 8%, если применять такие катализаторы, как галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, газообразные бромистый водород и хлористый водород или их водные растворы. Непрореагировавший продукт содержит некоторое количество паральдегида. Деполимеризация метальдегида происходит при нагревании до 120°C в присутствии серной кислоты. Метальдегид горит спокойно.

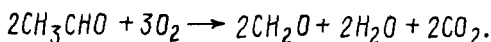
Применяется главным образом для бытовых нужд под названием сухого спирта. Теплота сгорания его немно- го выше, чем у спирта.

Жидкий ацетальдегид на свету и в темноте быстро поглощает кислород с образованием надуксусной кислоты и, по-видимому, диацетилпероксида $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, которые обладают способностью выделять йод из йодистого калия. Реакция автоокисления ацетальдегида ускоряется при добавлении солей закисного железа, добавление же солей окисного железа на ход этой реакции не влияет. Некоторые фенолы, а также спирт уже в незначительных количествах способны предохранить жидкий ацетальдегид от окисления.

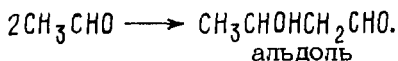
Варьируя условия окисления и катализаторы, ацетальдегид можно превращать и в другие соединения. Например, смесь паров ацетальдегида и воздуха над пемзой при $180-200^\circ\text{C}$ превращается в глиоксаль:



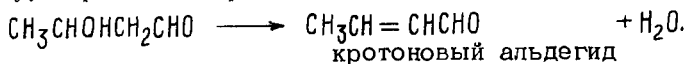
Та же смесь над V_2O_5 при 500°C образует формальдегид:



Под влиянием слабой щелочи или основной соли ацетальдегид образует альдоль (ацетальдоль):



Низкие температуры способствуют образованию альдоля. При температуре выше 80°C альдоль отщепляет воду, переходя в кротоновый альдегид:



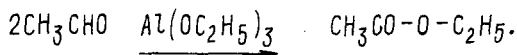
Превращение альдоля в кротоновый альдегид легче происходит при 100°C в присутствии небольших количеств серной или фосфорной кислоты.

Благодаря свойствам ацетальдегида легко превращаться в альдол и кротоновый альдегид разработан непрерывный метод производства этих продуктов в промышленности.

Из альдоля получается бутиленгликоль и далее дивинил (бутадиен - 1,3). Таким путем из ацетальдегида получается значительное количество дивинилкаучука (альдольная схема производства синтетического каучука по И.И. Остромысленскому).

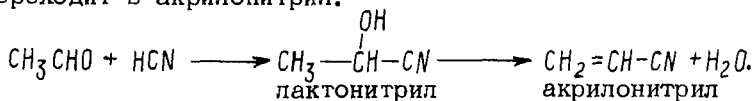
Действие крепкой щелочи на ацетальдегид приводит к образованию альдегидной смолы - сложного высокомолекулярного продукта конденсации ацетальдегида. Ацетальдегидные смолы, перерабатываемые в пластические массы, представляют собой более или менее окрашенные продукты, легко растворимые в спирте, ацетоне, ледяной уксусной кислоте и других растворителях.

Ацетальдегид в присутствии каталитических количеств этилата алюминия превращается в этилацетат:



Эта реакция также находит применение в промышленности.

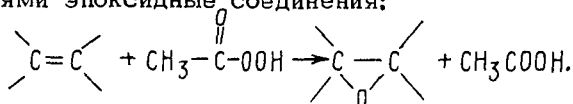
С синильной кислотой ацетальдегид дает лактонитрил, который при нагревании в присутствии катализатора (фосфорной кислоты) отщепляет молекулу воды и переходит в акрилонитрил:



Лактонитрил (циангидрин) применяется как растворитель и как полупродукт в производстве молочной кислоты, а акрилонитрил приобрел большое значение как полупродукт для производства пластических масс и синтетических волокон (нитрона, орлона и др.), а также

для производства эффективного гербицида – дихлорпропионата натрия, известного под названием далапон. Последний вырабатывался также лесохимическим путем из пропионовой кислоты (см. "Свойства гомологов уксусной кислоты").

В последние годы ацетальдегид начали использовать в синтезе эпоксидных соединений. Для этого ацетальдегид перерабатывают в надуксусную кислоту, образующую с олефинами или другими ненасыщенными соединениями эпоксидные соединения:



Данный процесс рассматривается как получение уксусной кислоты из ацетальдегида, так как в процессе эпоксидирования расходуется только олефин (или другое ненасыщенное соединение) и кислород.

Ацетальдегид используется в больших количествах как полупродукт для многих других промышленных синтезов. Непосредственно из ацетальдегида, кроме уксусной кислоты и уксусного ангидрида и упомянутых выше соединений, могут быть получены этиловый спирт, ацеталь, альдегидаммиак, пентаэритрит, акролеин и многие другие продукты.

Производство уксусной кислоты из ацетальдегида

Производство уксусной кислоты из ацетальдегида состоит из двух стадий: окисления ацетальдегида и ректификации и очистки получающейся сырой уксусной кислоты.

Ректифицированный ацетальдегид, содержащий не менее 99% CH_3CHO , окисляют в уксусную кислоту главным образом в аппаратах непрерывного действия.

В качестве окислителя в промышленности применяют воздух. Иногда пользуются также чистым кислородом или воздухом, обогащенным кислородом.

В качестве среды, в которой происходит окисление ацетальдегида, служит ледяная уксусная кислота, со-

державшая не меньше 98% CH_3COOH . Эту кислоту получают в самом процессе окисления ацетальдегида.

Для ускорения процесса окисления применяют катализаторы. Обычно пользуются уксуснокислым марганцем, но иногда к нему добавляют уксуснокислый кобальт.

Для приготовления смешанного катализатора безводные ацетаты марганца и кобальта растворяют при нагревании и перемешивании в минимальном количестве уксусной кислоты и добавляют этот раствор к главной массе уксусной кислоты, циркулирующей в системе.

Устройство и работа аппаратов для окисления ацетальдегида. Ранее для окисления ацетальдегида применяли аппараты периодического действия, которые представляли собой автоклавы, работающие под давлением, снабженные для отвода тепла реакции охлаждающими рубашками или змеевиками. В настоящее время из периодических аппаратов применяют лишь аппараты, работающие под нормальным давлением.

Более совершенными аппаратами для окисления ацетальдегида в настоящее время являются колонные аппараты непрерывного действия, используемые в крупных производствах.

С применением колонных аппаратов удалось значительно обезопасить работу, увеличить производительность отдельного аппарата и резко снизить издержки производства. Производительность наиболее распространенных в настоящее время колонных аппаратов составляет 20–25 т уксусной кислоты в сутки.

Еще недавно колонные аппараты изготовляли оросительного типа, в настоящее время главным образом барботажного типа. Колонны оросительного типа имеют насадку из фарфоровых колец или другого заполнения. Такое устройство аппарата устраняет опасность взрыва смеси паров ацетальдегида с кислородом или воздухом.

В отличие от колонны оросительного типа барботажная колонна не имеет насадки и доверху заполне-

на уксусной кислотой с ацетальдегидом, через которую барботирует кислород или воздух, поступающие в нижнюю часть колонн.

На рис. 19 показан схематический разрез одной из барботажных колонн.

В нижнюю часть колонны 1 одновременно с кислородом или воздухом подают раствор ацетальдегида в уксусной кислоте или охлажденный чистый ацетальдегид, который разбавляется находящейся в колонне кислотой до концентрации 2–5% ацетальдегида. В смеси с ацетальдегидом подается также и катализатор с таким расчетом, чтобы содержание его в уксусной кислоте, находящейся в колонне, было около 0,1% по массе уксусной кислоты.

Тепло реакции отводят змеевиковыми холодильниками 2, отдельными для каждой секции колонны.

Некоторая часть кислоты, соответствующая введенному в колонну ацетальдегиду, отбирается сверху колонны и перерабатывается обычным методом.

Верхняя, расширенная часть колонны 3, не заполненная жидкостью, имеет насадку 4 из керамических колец и играет роль брызгоуловителя. Температура газов, выходящих из колонны, может достигать 70°C, поэтому они проходят сначала через конденсатор 5, а затем уже поступают в поглотительную колонну. Конденсат, содержащий значительное количество ацетальдегида, возвращают обратно в колонну.

Колонны барботажного типа, работающие под давлением, немного превышающим давление собственного столба жидкости, имеют диаметр 1 м и более и высоту до 15 м.

Ниже приводится описание окислительной колонны барботажного типа, установленной на одном из немецких заводов.

Колонна работает под давлением до 0,298 МПа (до 2 ати). Диаметр колонны 1 м, высота 12 м. Колонна состоит из пяти стальных царг, выложенных изнутри алюминием. В нижнюю часть каждой царги подают через форсунку кислород. Внутри царг имеются ох-

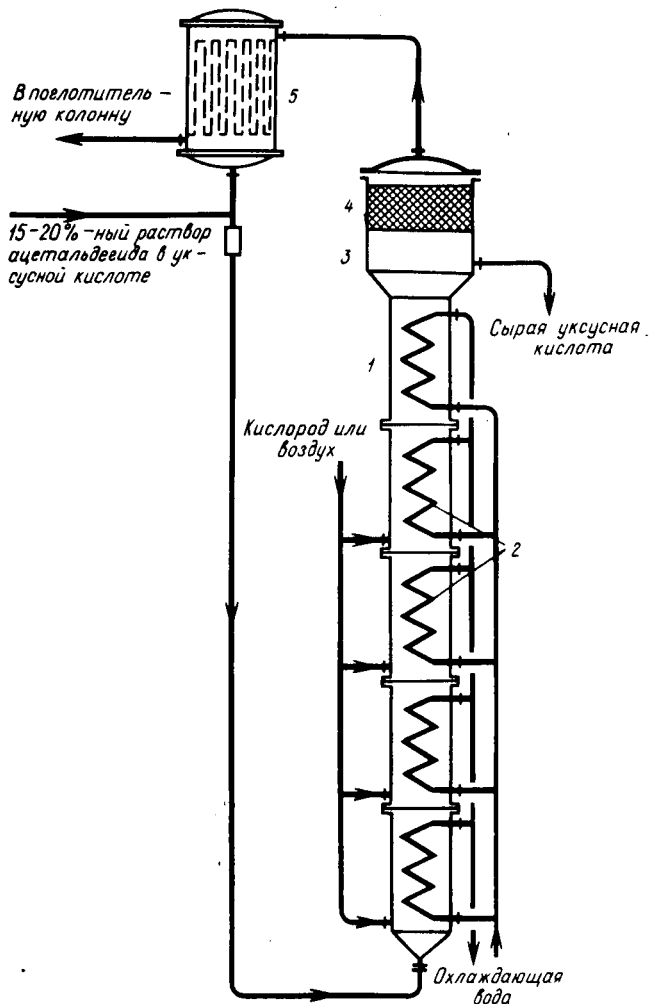


Рис. 19. Схематический разрез окислительной колонны барботажного типа с внутренним охлаждением

охлаждающие алюминиевые змеевики, которые служат одновременно как бы насадкой. Общая поверхность охлаждения змеевиков достигает 200 м^2 . Благодаря та-

кой развитой поверхности охлаждения и тонкой регулировке подачи альдегида, уксусной кислоты, катализатора и кислорода можно точно поддерживать необходимый температурный режим (50–70°C) по всей высоте колонны, начиная с низа.

Понижение температуры снижает производительность колонны; повышение температуры ведет к значительным потерям альдегида и уксусной кислоты и может вызвать взрыв.

Перед началом работы всю систему продувают азотом. После продувки колонну заполняют уксусной кислотой, содержащей катализатор, и начинают подавать охлажденный до 5–10°C чистый ацетальдегид с таким расчетом, чтобы концентрация его в колонне не превышала 4%. В четыре нижние царги подают кислород с некоторым избытком против теоретического, а в верхнюю царгу – азот, чтобы предотвратить образование взрывоопасной парогазовой смеси.

Выходящие из колонны газы охлаждают в змеевиковом конденсаторе, охлаждаемом рассолом, промывают водой и выбрасывают в атмосферу. До 50% ацетальдегида, уносимого газами, улавливается в конденсаторе и возвращается в колонну.

Из верхней части колонны вытекает 94–97%-ная уксусная кислота, которая содержит 0,4–0,8% ацетальдегида.

Ацетальдегид отгоняют от кислоты в стальной ректификационной колонне, выложенной алюминием.

Остаток в кубе ректификационной колонны (раствор катализатора в уксусной кислоте) возвращают в процесс. Через 6–8 недель катализатор заменяют свежим.

Барботажные колонны проще по своей конструкции и легче поддаются управлению, чем колонны оросительного типа. Кроме того, они более производительны, так как работают под давлением, всегда превышающим давление собственного столба жидкости.

Потери ацетальдегида в этих колоннах происходят в следующих процессах, %:

Сгорание ацетальдегида до окислов углерода . . .	2-3
Унос ацетальдегида с отходящими газами . . .	0,3-1,0
Унос ацетальдегида с отходящими газами в виде уксусной кислоты	0,2-0,5
Прочие потери	1-1,5

Обычные потери ацетальдегида при окислении в колонных аппаратах составляют 4-5%. При этом на производство 1 т сырой уксусной кислоты затрачивается 0,77-0,78 т чистого ацетальдегида в пересчете на 100%-ное содержание.

Состав сырой уксусной кислоты и особенности ее ректификации и очистки. Сырая уксусная кислота, выходящая из окислительной колонны, окрашена в темно-коричневый цвет вследствие присутствия в ней соединений трехвалентного марганца. Она имеет следующий состав, %:

Уксусная кислота	94-97
Ацетальдегид	0,4-0,8
Муравьиная кислота	0,4-0,6
Этилидендиацетат	0,3-0,5
Метилацетат, ацеталь, кротоновый альдегид и прочие	0,2-0,3
Соли марганца	~0,1
Вода	1,6-3,7

Кроме того, часть примесей находится во взвешенном состоянии.

Отличительной особенностью сырой синтетической уксусной кислоты по сравнению с сырой лесохимической является высокое содержание уксусной кислоты, весьма низкое содержание смолистых веществ и почти полное отсутствие свинца, мышьяка, сульфатов железа и алюминия и хлоридов различных металлов.

Однако в сырой синтетической уксусной кислоте могут присутствовать ацетаты марганца и кобальта, а также следы ртути в виде ртутьорганических соеди-

нений. Для сырой синтетической уксусной кислоты характерно присутствие ацетальдегида и кротонового альдегида и отсутствие высших гомологов уксусной кислоты.

Сырая синтетическая уксусная кислота, так же как и сырая лесохимическая, не находит применения, и поэтому ее подвергают ректификации и очистке.

При ректификации сырой синтетической уксусной кислоты головные погоны отделяют и вновь подвергают ректификации.

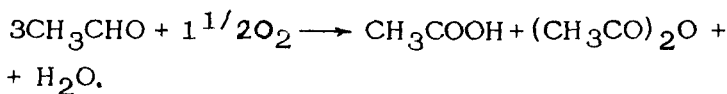
Техническая уксусная кислота, полученная в результате ректификации, окрашена в слабый желтовато-зеленый цвет, имеет концентрацию 98–99% и содержит, кроме воды, до 0,5% муравьиной кислоты, небольшое количество восстанавливающих веществ и следы катализаторов. Выход технической кислоты при ректификации сырца равен 97–98%.

Дальнейшая ректификация и очистка синтетической уксусной кислоты производится так же, как и в лесохимической промышленности.

Переработку разных отходов производят обычно в аппаратах периодического действия.

Кубовые остатки из периодически действующих аппаратов разгоняют в вакуум-перегонном кубе, чтобы выделить из них уксусную кислоту. Промежуточная фракция содержит много различных эфиров, кетонов и других соединений (этилидендиацетат, диацетил, диметилфуран, ацетилацетон). Некоторые из них выделяют при последующем фракционировании и используют в качестве растворителей. Нелетучий смолистый остаток, составляющий менее 1% и представляющий собой густую черную массу, выгружают из вакуум-перегонного куба и сжигают как отход производства.

Окисление ацетальдегида с одновременным получением уксусной кислоты и уксусного ангидрида. При некотором изменении условий окисления ацетальдегида получают уксусную кислоту совместно с уксусным ангидридом:



По одному из способов к окисляемому ацетальдегиду добавляют в качестве водоотнимающего средства этилацетат или другой эфир, дающий азеотропную смесь с водой и не образующий азеотропных смесей ни с уксусной кислотой, ни с уксусным ангидридом.

Окисление проводят в жидкой фазе кислородом воздуха при 40–50°C и повышенном давлении в присутствии 0,05–0,1% катализатора, состоящего из смеси ацетатов кобальта и меди (отношение Co:Cu = 1:2). Смесь паров воды, этилацетата и непрореагировавшего ацетальдегида непрерывно отгоняют из реактора; после отделения воды ацетальдегид и этилацетат возвращают в зону реакции.

Соотношение уксусного ангидрида и уксусной кислоты в продуктах реакции зависит при прочих равных условиях от соотношения этилацетата и ацетальдегида в исходной смеси. Ниже приведены данные о выходе уксусного ангидрида и уксусной кислоты (при 50°C и 0,739 МПа = 6,5 ати) при разных соотношениях этилацетата и ацетальдегида в исходной смеси и степени конверсии ацетальдегида 80%.

Массовое соотношение этилацетата и ацетальдегида . .	20:80	40:60	60:40	70:30
Выход в расчете на прореагировавший ацетальдегид, масс. %:				
уксусного ангидрида	13,5	57	64	68,5
уксусной кислоты	86,5	43	36	31,5

По другому способу, схема установки которого показана на рис. 20, процесс окисления ацетальдегида кислородом воздуха проводят при температуре 55–60°C и

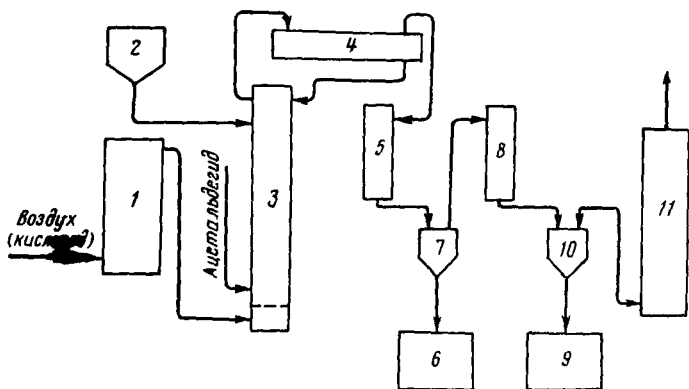


Рис. 20. Принципиальная схема установки для окисления ацетальдегида с одновременным получением уксусной кислоты и уксусного ангидрида: 1 — подогреватель воздуха; 2 — мерник каталитического раствора; 3 — реактор; 4 — дефлегматор; 5 и 8 — конденсаторы; 6 — сборник уксусной кислоты; 7 и 10 — сепараторы; 9 — сборник ацетальдегида; 11 — скруббер

нормальном давлении. Здесь окислительная ванна (жидкая фаза) содержит до 75% уксусного ангидрида, до 17% уксусной кислоты, не более 4% ацетальдегида, до 0,5% катализатора (смеси ацетата меди и ацетата кобальта) и не выше 3,5% побочных продуктов. В качестве побочных продуктов получают метилацетат, ацетон, этилидендиацетат, формальдегид, диацетил, муравьиную кислоту и др.

Продукты окисления конденсируют, охлаждают и подвергают ректификации.

При исследовании этого процесса было установлено [37], что оптимальное содержание в окислительной ванне перекисных соединений, влияющих на образование целевых продуктов уксусной кислоты и уксусного ангидрида и в то же время безопасных для процесса,

должно быть равно 0,6–0,8%. Этому содержанию перекисных соединений соответствует температура 56–57°C и содержание ацетальдегида в окислительной ванне 4–5%. Соотношение ацетата меди и ацетата кобальта должно быть равным 1: (1,1–1,5), а для достижения максимального выхода уксусной кислоты и уксусного ангидрида содержание кислорода в окисляющем газе должно быть увеличено до 11–12 об.%.

Окисление ацетальдегида проводят также с одновременным получением надуксусной кислоты [38]. Этот способ намного экономичнее способа, основанного на реакции ацилирования перекиси водорода уксусной кислотой.

Процесс прямого окисления ацетальдегида в надуксусную кислоту протекает в две стадии. На первой стадии окисляют ацетальдегид в жидкой фазе при низких температурах (минус 5 – 0°C) в промежуточную перекись, которую на второй стадии подвергают пиролизу (при температурах 150–190°C при атмосферном давлении) до надуксусной кислоты. Окисляют ацетальдегид и в одну стадию в растворителе при температурах 30–60°C с применением кобальтового катализатора. Оба процесса, в которых уксусная кислота получается только как побочный продукт, осуществлены в промышленном масштабе.

Синтез уксусной кислоты из этилена

Этилен C_2H_4 (т.кип. 103,9°C, т.пл. 165,5°C) входит в состав газов-отходов нефтеперерабатывающих заводов. В этих газах содержится от 5 до 25% этилена в зависимости от способа переработки нефти. Кроме того, этилен может быть легко получен пиролизом этана и пропана, входящих в состав тех же газов. Значительное количество этилена получается в виде отхода при производстве дивинила из этилового спирта по методу акад. С.В. Лебедева. В США большие количества этилена получают из природных газов, а также из бензина.

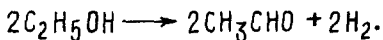
Уксусную кислоту из этилена получают в настоящее время в больших количествах через этиловый спирт-ацетальдегид, а также прямым окислением через ацетальдегид.

Синтез через этиловый спирт

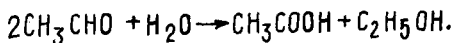
Этиловый спирт, получаемый гидратацией этилена, является важным источником для производства синтетической уксусной кислоты.

Синтез уксусной кислоты из этилового спирта можно осуществить методом каталитического дегидрирования (одновременно с синтезом этилацетата) и методом каталитического окисления (через ацетальдегид), а также применяя комбинированный, или так называемый автотермичный, метод. Выдвигается также метод прямого окисления этилового спирта в уксусную кислоту, а также пока слабо исследованный метод прямого получения уксусной кислоты электролизом этилового спирта и некоторые другие.

Метод каталитического дегидрирования. Процесс образования уксусной кислоты по методу дегидрирования протекает в присутствии воды и состоит из двух стадий. Первая стадия заключается в дегидрировании этилового спирта в ацетальдегид:



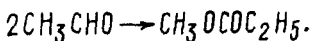
За ней следует дисмутация ацетальдегида парами воды с образованием уксусной кислоты и этилового спирта:



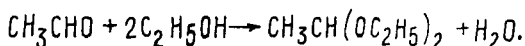
Общий процесс можно выразить следующей суммарной реакцией:



Одновременно с этим процессом происходит конденсация ацетальдегида в этилацетат (реакция Тищенко):



При пользовании безводным этиловым спиртом получается этилацетат, а уксусная кислота образуется в незначительном количестве. Образование уксусной кислоты в этом случае происходит исключительно за счет воды, выделяющейся при побочных реакциях. Так например, вследствие реакции ацетальдегида со спиртом получается некоторое количество ацеталя и воды:



Эта реакция и является причиной образования уксусной кислоты в случае дегидрирования безводного спирта.

Реакция дегидрирования эндотермична и нуждается в подводе тепла извне.

Катализаторами дегидрирования этилового спирта могут служить металлические медь и серебро, окиси цинка и кадмия, двуокиси марганца и олова, хромовокислый цинк и др.

Однако на практике предпочитают пользоваться главным образом медными катализаторами. Медные катализаторы представляют собой металлическую медь или окись меди с различными промотирующими добавками. В качестве носителей рекомендуют применять пемзу, асбест, природные и искусственные пористые материалы.

При отсутствии катализаторов этиловый спирт не разлагается даже при 500°C , а при более высоких температурах процесс разложения идет в разных нежелательных направлениях. В присутствии медных катализаторов дегидрирование спирта проходит уже при $250\text{--}275^\circ\text{C}$.

При $275\text{--}300^\circ\text{C}$ этиловый спирт в присутствии медного катализатора превращается в смесь ацетальдегида, этилацетата, уксусной кислоты, ацеталя, бутилацетата и непрореагировавшего спирта.

Ниже приведены данные по дегидрированию спирта с разным содержанием воды.

Если дегидрированию подвергать 99%-ный спирт при $275\text{--}300^\circ\text{C}$ на медноцериевом катализаторе (0,2% це-

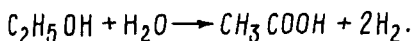
рия), то при однократном прохождении паров спирта через реактор получают следующие выходы различных продуктов реакции (% от теоретических):

Уксусная кислота	4,0-5,0
Ацетальдегид	15-18
Этилацетат	35-45
Ацеталь	~ 2,0
Непрореагировавший спирт	32-37
Газообразные продукты (водород и другие газы)	~ 2,5

При применении 80%-ного спирта в тех же условиях получают следующие выходы продуктов (% от теоретических):

Уксусная кислота	20-23,0
Ацетальдегид	8-12,0
Этилацетат	16,0-18,0
Ацеталь	~ 2,0
Непрореагировавший спирт	45,0-50,0
Газообразные продукты (водород и другие газы)	~ 2,0

Максимальное количество уксусной кислоты при дегидрировании этилового спирта получают тогда, когда спирт содержит 28% H_2O , т.е. когда спирт и вода находятся в эквимолярном отношении, соответствующем уравнению



При применении водного спирта потери с газами, как правило, уменьшаются. Некоторые затруднения представляет процесс разделения продуктов реакции из-за близости температур кипения этилацетата ($77,1^\circ C$) и этилового спирта ($78,3^\circ C$), а также вследствие образования нескольких многокомпонентных азеотропных смесей.

Эти затруднения преодолевают, разбавляя продукты реакции водой. При этом значительная часть этилацетата выделяется в виде верхнего эфирного слоя, а спирт с водой и с небольшим количеством этилацетата образуют более тяжелый слой, из которого после его отделения отгоняют этилацетат и спирт.

Полученный при дегидрировании спирта ацетальдегид или окисляют в уксусную кислоту, или подвергают конденсации в этилацетат в жидкой фазе. Ацетальдегид можно также возвращать в технологический процесс вместе с непрореагировавшим спиртом. В этом случае наилучшие результаты получают при содержании в исходной смеси около 10% ацетальдегида. Однако рекомендуют предотвращать образование ацетальдегида в процессе дегидрирования, применяя повышенное давление, способствующее конденсации ацетальдегида в этилацетат.

Метод каталитического дегидрирования этилового спирта в этилацетат и уксусную кислоту разработали советские ученые Б.Н. Долгов, С.А. Лельчук и М.Я. Каган в 1935–1936 гг. Положительной стороной этого метода является возможность совместного получения уксусной кислоты и этилацетата из этилового спирта, так как этилацетат до этого получался и сейчас получается главным образом этерификацией уксусной кислоты. Кроме того, образующиеся в качестве побочных продуктов ацеталь и бутилацетат являются ценными растворителями, применяемыми в лакокрасочном деле.

К недостаткам метода следует отнести сравнительно быструю "утомляемость" катализатора и необходимость частой его регенерации.

Если целевым продуктом является ацетальдегид, то процесс дегидрирования ведут при более высокой температуре на катализаторе иного характера и при концентрации спирта не ниже 98–99%.

Так, при использовании медно-алюминиевого или медно-цинкового катализатора дегидрирование ведут при температуре 300–350°C. Конденсацию продуктов реакции ведут, охлаждая водой и рассолом, при 0°C. В этом случае примерный выход продуктов реакции будет следующий (масс. %):

Ацетальдегид	40–45
Этиловый спирт (непрореагировавший) . . .	45–50
Этилацетат	4–4,5
Прочие соединения	2,5

Газообразные продукты (водород и другие газы) 3-3,5

Улавливание ацетальдегида и других продуктов, уносимых газами из конденсаторов, производится отмывкой водой в скрубберах. Промывная вода затем присоединяется к конденсату.

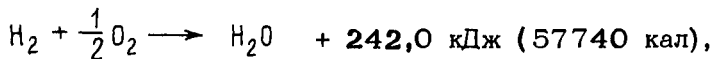
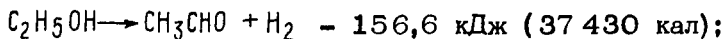
Разделение смеси проводят ректификацией и получают 99%-ный ацетальдегид, 95%-ный спирт и 98%-ный этилацетат. Этиловый спирт возвращают в процесс.

Для получения одной тонны 99%-ного ацетальдегида затрачивают около 1,4 т 95%-ного этилового спирта. При этом дополнительно получают около 0,1 т этилацетата в качестве побочного продукта.

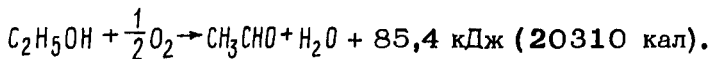
Метод каталитического окисления. Метод каталитического окисления заключается в том, что над дегидрирующими катализаторами пары спирта пропускают в смеси с воздухом при температуре 500-600°С. При дегидрировании спирта образуются ацетальдегид и водород, последний немедленно окисляется кислородом воздуха в воду. Таким образом, благодаря связыванию водорода в момент его выделения равновесие сдвигается в сторону образования ацетальдегида.

Вследствие экзотермичности процесса окисления выделяется значительное количество тепла.

Процесс каталитического окисления этилового спирта в ацетальдегид протекает по схеме



что в сумме дает



В действительности тепла выделяется значительно больше, так как некоторая часть спирта сгорает до CO_2 . Во всяком случае, тепла, выделяющегося при окислении этилового спирта, достаточно для поддержа-

ния в каталитической зоне, так что подогрева извне не требуется.

Катализатор при окислении служит более продолжительное время, чем при дегидрировании спирта и, следовательно, не требует частой регенерации.

В качестве катализатора применяют обычно серебро на пемзе.

Присутствие воды в спирте благоприятно влияет на процесс окисления, уменьшая побочные реакции. При применении активных катализаторов присутствие воды в спирте необходимо. В противном случае происходит сгорание значительного количества спирта до двуокиси углерода. При этом выделяется большое количество тепла, что затрудняет регулирование температуры в каталитической зоне и влечет за собой увеличение побочных реакций.

При окислительном дегидрировании 90%-ного спирта примерный состав конденсата, получающегося после контактирования, будет следующий, %:

Ацетальдегид	30-35
Непрореагировавший спирт	32-37
Прочие соединения	2-3
Вода	~30

При контактировании значительная часть спирта сгорает до CO_2 и H_2O а ацетальдегид, уносимый из конденсаторов большим объемом газов (азотом воздуха, двуокисью углерода и другими газами), в значительной мере теряется в системе улавливания.

В этом процессе для получения одной тонны 90%-ного ацетальдегида затрачивается до 1,8 т 95%-ного спирта. Ввиду экзотермичности процесса здесь не затрачивается тепло на обогревание контактного аппарата.

В настоящее время метод получения ацетальдегида окислением спирта широко используется промышленностью. Получающийся ацетальдегид перерабатывают на уксусную кислоту, как описано ранее.

Получение ацетальдегида окислением этилового спирта производят также на заводах синтетического

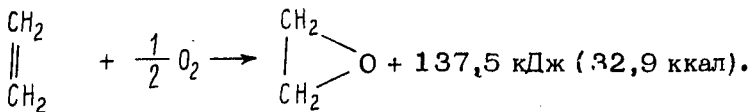
каучука, на которых каталитическому превращению в дивинил подвергают смесь этилового спирта и ацетальдегида.

Автотермический метод окисления. Рассмотренные выше методы каталитического (термического) и окислительного дегидрирования этилового спирта часто применяют, комбинируя эти два метода. Такой комбинированный метод называют автотермичным.

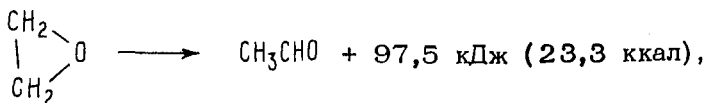
Автотермичный метод производства ацетальдегида из этилового спирта состоит в окислении спирта недостаточным количеством кислорода, при котором количество выделяющегося тепла обеспечивает лишь проведение эндотермической реакции дегидрирования другой части спирта.

Данный способ, проводимый при t . около 350°C , дает примерно тот же выход ацетальдегида, что и способ обычного дегидрирования, или окисления воздухом, однако он обладает преимуществами: возможностью использования H_2 (для восстановления медного катализатора), незначительным расходом O_2 и более легкой адсорбцией паров ацетальдегида в системе улавливания вследствие меньшего объема отходящих газов. По сравнению со способом окислительного дегидрирования преимуществом автотермичного способа является применение более простого, дешевого и длительно действующего катализатора, а также значительное сокращение расхода тепла.

Синтез уксусной кислоты через ацетальдегид (прямым окислением этилена). Синтез уксусной кислоты из этилена осуществляют, предварительно переведя этилен в окись этилена:

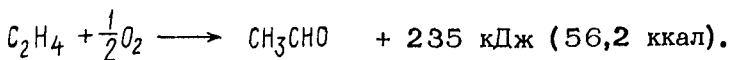


Окись этилена в присутствии некоторых катализаторов необратимо изомеризуется в ацетальдегид:



который далее окисляется в уксусную кислоту, как было описано выше.

В настоящее время изомеризация окиси этилена в ацетальдегид осуществляется в промышленности. Более того, ацетальдегид стали получать непосредственно из этилена в непрерывном процессе, минуя стадию получения окиси этилена, т.е. по реакции.



В качестве катализатора применяют водный раствор хлорида меди с добавкой небольшого количества хлорида палладия. Могут быть использованы также соли палладия на твердых носителях, однако в этих случаях выход альдегида несколько ниже, чем в присутствии жидких катализаторов. Упомянутые катализаторы в данных случаях действуют не только как переносчики кислорода, но также селективно направляют превращение олефина в карбонильное соединение. Процесс осуществляют с применением технического высококонцентрированного кислорода или с применением воздуха.

В первом случае в реактор, заполненный катализирующим раствором, непрерывно подают этилен, кислород и оборотный газ. Реакцию проводят под давлением 0,396–0,788 МПа (3–7 ати) при температуре около 120°C. Тепло экзотермической реакции отводится при этом главным образом за счет испарения воды и продуктов реакции. Для поддержания определенной концентрации катализирующего раствора в реактор непрерывно подают воду в количестве, равном количеству испаряющейся воды.

Образующийся ацетальдегид вместе с парами воды и непрореагировавшим этиленом по выходе из реактора охлаждают и пропускают через скруббер, орошаемый водой. Раствор ацетальдегида направляют на ректифика-

кацию, а непрореагировавшие этилен и кислород (с парами воды) возвращают в производственный цикл.

Во втором случае (при окислении воздухом) процесс проводят при давлении 0,886–1,426 МПа (8–13,5 ати) и температуре 100–120°С. Образующиеся продукты вместе с раствором отработанного катализатора проходят в сепаратор. Здесь вследствие снижения давления (дросселирования) происходит испарение ацетальдегида, который направляют на ректификацию, а раствор отработанного катализатора поступает в регенерирующий колонный аппарат, где с помощью кислорода воздуха проводят регенерацию катализатора.

Выход ацетальдегида в обоих случаях достигает 95% от теоретического.

Раствор катализатора вызывает сильную коррозию большинства металлов. Поэтому применяют реакторы, стенки которых футерованы титаном.

Синтез уксусной кислоты из пропилена (совместно с уксусным ангидридом)

Пропилен C_3H_6 (т. кип. 47,7°С, т. пл. 185,2°С) входит в состав крекинг-газов нефтеперерабатывающих заводов. Количество пропилена в крекинг-газах составляет от 9 до 15% в зависимости от способа проведения крекинга нефти. Значительное количество пропилена в настоящее время получают дегидрированием пропана и бутана. Таким образом пропилен, как и этилен, является многотоннажным продуктом.

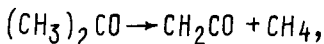
Уксусная кислота из пропилена получается одновременно с уксусным ангидридом, как промежуточный продукт при получении последнего. Получать одну уксусную кислоту таким путем было бы невыгодно.

Производство уксусной кислоты и уксусного ангидрида из пропилена осуществляется через ацетон, который в свою очередь может быть получен из пропилена через изопропиловый спирт (одновременно с водородом и с перекисью водорода, используемых в других синтезах), а также прямым окислением. Процесс прямого

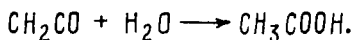
окисления пропилена сходен с процессом получения ацетальдегида прямым окислением этилена.

В настоящее время метод получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида из пропилена через ацетон получаемый через изопропиловый спирт и прямым, окислением, эксплуатируется на заводах США).

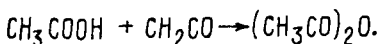
В этом процессе ацетон подвергается пиролизу в кетен:



который затем поглощается водой:



Если кетен поглощается ледяной уксусной кислотой, образуется уксусный ангидрид:



Для получения кетена пары ацетона пропускают при 600–700°C над различными катализаторами, в качестве которых предложены: медь, платина, сернокислые и фосфорнокислые соли некоторых металлов (хрома, марганца, алюминия, кальция, бария, стронция) и др.

На рис. 21 показана схема промышленного получения уксусной кислоты из ацетона.

Смесь из 20% свежего ацетона и 80% оборотного поступает из сборника 7 в испарительную колонну 6. Пары чистого ацетона из колонны 6 направляются в трубчатую печь 1. Печь состоит из пароперегревателя, в котором пары нагреваются до 500–550°C, и из собственно реакционной зоны.

Обогрев печи можно проводить газом или электрическими нагревательными элементами. Температуру в реакционной зоне печи поддерживают в пределах 650–700°C. Пиролизные трубы изготовляют из меди или специальных сплавов (хромаль А, сихромаль¹ и др.).

1

Хромаль А представляет собой сплав из 65% железа, 30% хрома и 5% алюминия. Сихромаль – сплав, содержащий 8–20% хрома, 5–8% алюминия, 1–3,5% кремния, 0,2–0,5% углерода, остальное железо.

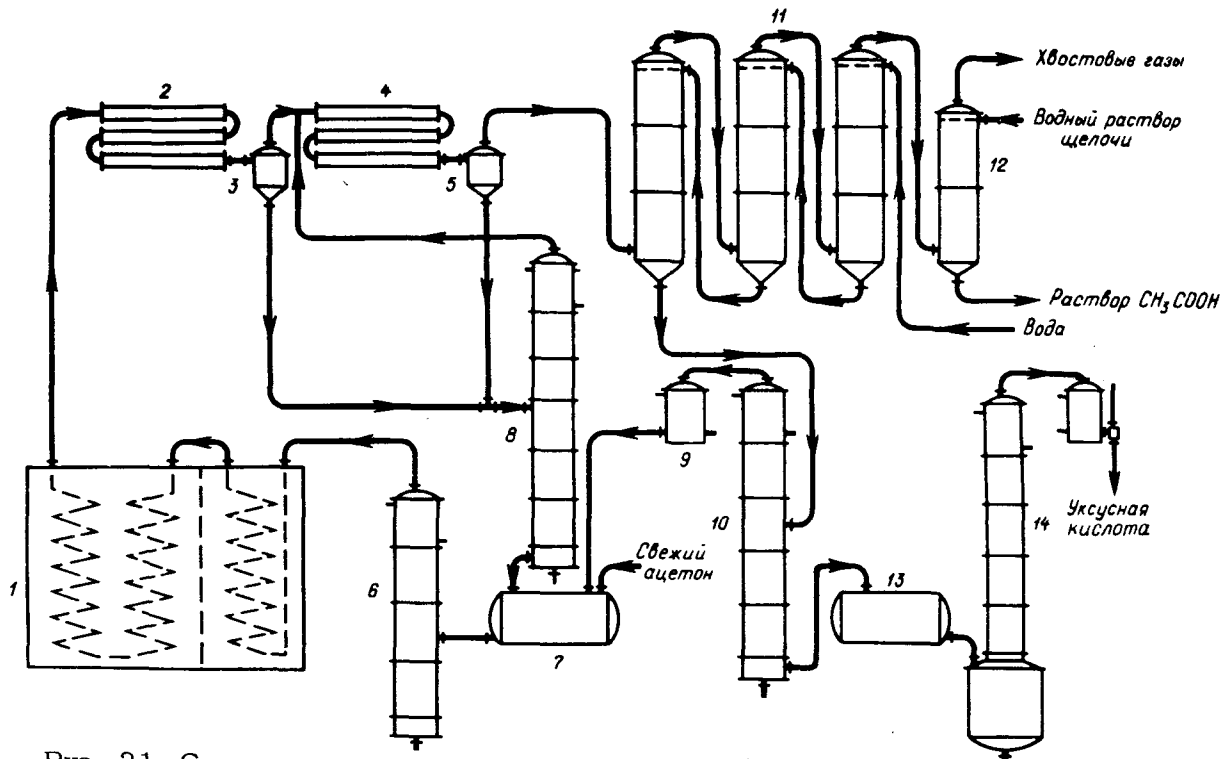


Рис. 21. Схема установки для получения уксусной кислоты из ацетона через кетен

В трубах из обычной углеродистой стали происходит усиленное сажеобразование; кроме того, эти стали непригодны из-за высокой температуры процесса.

Продолжительность пребывания паров ацетона в зоне высоких температур не превышает 0,25-0,75 с.

Выходящая из печи парогазовая смесь имеет следующий состав, %:

Ацетон	70-80
Кетен	9-12
Метан	7-9
Этилен + этан	0,5-1,0
Окислы углерода	2-3
Полимеры кетена	0,4-0,6
Водород	~ 0,1
Ацетилен	следы

Для предотвращения полимеризации кетена и для устранения побочных реакций парогазовую смесь, выходящую из печи, немедленно охлаждают сначала в водяном холодильнике 2, а затем в рассольном 4 до $0 + \pm 5^{\circ}$; при этом основная масса ацетона конденсируется и отделяется от газа в сепараторах 3 и 5. Объединенный конденсат имеет следующий состав, (масс.) %:

Ацетон	91-94
Кетен	5,2-8,0
Полимеры кетена	0,2-0,7

При охлаждении до -10°C конденсат может содержать до 10% кетена.

Этот конденсат поступает в ректификационную колонну 8 для разделения кетена и ацетона; ацетон из нижней части колонны 10 стекает в сборник 13 и таким образом возвращается в процесс, а пары кетена направляются в рассольный холодильник 4.

Газовая смесь, выходящая из рассольного холодильника 4, имеет следующий состав, %:

Ацетон	4-5
Кетен	33-38
Окислы углерода	7-15
Метан	40-47

Этилен + этан	3-6
Водород	0,3-0,5
Полимеры кетена	следы
Ацетилен	следы

Эта газовая смесь поступает затем в серию поглотительных колонн 11. Хвостовая колонна орошается чистой водой, а первая по ходу газа 90-95%-ной уксусной кислотой, образовавшейся в следующих за ней колоннах.

Хвостовые газы, содержащие до 0,01% кетена, нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра в колонне 12 и выводят из системы.

Концентрированная уксусная кислота из поглотительных колонн 11 поступает в ректификационную колонну 10 для отделения ацетона. Отогнанный ацетон конденсируют в холодильнике 9 и затем собирают в сборник 7. Сырую уксусную кислоту из колонны 10 собирают в сборник 13, откуда подают в ректификационную колонну 14 для укрепления и очистки перегонкой.

В промышленности на производство 1 т ледяной уксусной кислоты затрачивают около 1,3 т ацетона (а на производство 1 т уксусного ангидрида - около 1,6 т ацетона).

Общий выход уксусной кислоты из пропилена через ацетон и кетен достигает 70% от теоретического.

Получение уксусной кислоты при окислении пропана, бутана и гомологов C₅-C₇

При окислении пропана C₃H₈, бутана C₄H₁₀ и их смесей, которое осуществляется в промышленном масштабе, получают смесь кислородсодержащих соединений, состоящую из ацетальдегида, метилового спирта, формальдегида, ацетона, бутилового спирта и органических кислот.

Эту смесь разделяют, и ацетальдегид либо окисляют в уксусную кислоту, либо используют для получения других продуктов.

В зависимости от условий проведения процесса соотношение продуктов бывает различно.

На одном из заводов США при окислении пропана в условиях температуры $200-250^{\circ}\text{C}$ и давлении до $6,088\text{ МПа}$ (60 ати) при некотором определенном соотношении пропана и кислорода получают главным образом ацетальдегид, формальдегид и метанол. На другом заводе США в качестве исходного продукта применяют пропанбутановую смесь. Окисление смеси производится воздухом под давлением $2,063-3,044\text{ МПа}$ ($20-30\text{ ати}$) при температуре $300-350^{\circ}\text{C}$, обычно без применения катализатора. Полученные кислородсодержащие соединения поглощаются водой, а остаточные пропан и бутан, освобожденные в особой установке от инертных газов, возвращаются в процесс. Водный конденсат подвергают разгонке. В результате получают ацетальдегид, формальдегид, ацетон, метанол и высшие спирты. Выход отдельных продуктов зависит от содержания того или иного углеводорода в начальной смеси, режима температуры и давления, а также продолжительности окисления. При повышенной температуре увеличиваются выход метанола и формальдегида. Повышение давления и уменьшение времени действия кислорода на углеводород способствует направлению течения реакции в другую сторону. Это используют для повышения выходов ацетальдегида или других продуктов.

На новом заводе в Пампа (США) уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана, содержащегося в природных нефтяных газах (95% н- C_4H_{10} , $2,5\%$ изо- C_4H_{10} , $2,5\%$ углеводородов, содержащих более 4 атомов С). Окисление проводится воздухом при относительно низкой температуре и высоком давлении (в жидкой фазе) и времени контактирования больше, чем в обычных процессах непосредственного окисления углеводородов более низкой молекулярной массы. В продуктах окисления нет формальдегида, но имеются высшие альдегиды, преимущественно ацетальдегид, которые возвращают в цикл для окисления до соответствующих кислот. Смесь продуктов окисления после конденсации и охлаждения разделяют с применением методов дистилляции, экстрагирования и абсорбции. При

этом уксусную кислоту выделяют с применением азеотропной дистилляции.

Упомянутый завод в Пампе производит также окисление пропан-бутановой смеси и вырабатывает около 800 т ледяной уксусной кислоты в неделю, что составляет около 40 тыс. т в год. Полученную уксусную кислоту выпускают как товарный продукт или перерабатывают в уксусный ангидрид и винилацетат. Уксусный ангидрид получают дегидратацией уксусной кислоты с применением медного катализатора (CuO). На 1 т ангидрида затрачивают 1,25 т ледяной уксусной кислоты.

Окисление пропана и бутана с целью получения уксусной кислоты или уксусной кислоты наряду с другими продуктами изучается давно, поэтому большое различие существует в переработке этих углеводородов и в разделении продуктов окисления.

Жидкофазное окисление н-бутана (т. кип. $0,5^{\circ}\text{C}$; т.пл. $138,3^{\circ}\text{C}$) оказалось одним из наиболее интересных и перспективных процессов в области окисления углеводородов, так как образующиеся при этом продукты являются наиболее ценными. Среди них уксусная кислота является основным продуктом, что значительно упрощает ее выделение.

При применении в качестве растворителя уксусной кислоты она с бутаном при температуре выше критической взаимно растворима в любых соотношениях. В ходе процесса наряду с другими продуктами образуется некоторое количество воды, которая ограничено смешивается с бутаном, а это вызывает изменение фазового равновесия и облегчает расслоение системы и разделение продуктов реакции. Растворитель играет и другую положительную роль в процессе окисления — он производит разрушение образующихся в ходе процесса перекисей.

Опытные данные показали, что при температурах порядка $165-180^{\circ}\text{C}$ и при давлении $5,006-7,949$ МПа ($50-80$ ати) высокое превращение бутана ($30-39\%$) сочетается с хорошими выходами уксусной кислоты

(около 100 г на 100 г прореагировавшего бутана). В этих опытах в качестве катализатора использовался стеарат кобальта, вводимый в количестве 0,03 г на 100 г бутана.

Марганцевый катализатор по сравнению с кобальтовым катализатором дает более высокий выход муравьиной кислоты. Например, при использовании Со-катализатора содержание уксусной и муравьиной кислот в конденсате составляет соответственно 76 и 6%, а при использовании Мп-катализатора - 62 и 23%.

Процесс получения уксусной кислоты окислением н-бутана изучался и был разработан в Институте химической физики АН СССР Н.М. Эмануэлем. Предложены оптимальные условия для проведения реакции окисления в жидкой фазе для этого углеводорода. Так, при 145°С и 5,006 МПа (50 ати) [критическая температура н-бутана 152°С, критическое давление 3,633 МПа (36 ати)] продуктами окисления являются уксусная кислота и метилэтилкетон, причем выход уксусной кислоты достигает 80% на прореагировавший бутан.

В настоящее время этот метод используется на Московском нефтеперерабатывающем заводе.

Углеводороды с более высоким содержанием углерода при окислении дают большее количество кислот. Общий выход уксусной и муравьиной кислот повышается с увеличением парциального давления кислорода. Во время окисления имеют место различные конкурирующие реакции. При окислении н-гептана (н- C_7H_{16}) выход уксусной кислоты без катализатора достигает 50%, а с катализатором 70%. В то же время выход муравьиной кислоты составляет соответственно 15 и 20%(масс.).

При использовании газолиновой фракции (легкого бензина), содержащей главным образом пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} и гептан C_7H_{16} , с температурой кипения 20-95°С, оптимальный режим работы реактора (для условий проведения реакции в жидкой фазе) должен быть таким: температура 170-175°, давление 4, 222 МПа (42 ати). В этом случае продукты реакции содержат кислоты C_1 - C_4 , среди которых 74,3%

приходится на долю уксусной кислоты. Кислоты эти разделяют путем ректификации. Непрореагировавшие углеводороды возвращают на окисление.

Процесс прямого окисления легких бензиновых фракций нашел применение в Советском Союзе.

Получение уксусной кислоты при окислении высших парафинов

Окисление высших (жидкий и твердых) парафинов осуществляют в промышленности с целью получения высших жирных кислот, используемых в качестве заменителей жиров в производстве мыла и консистентных смазок.

Побочными продуктами в этом процессе являются низшие жирные кислоты, в том числе и уксусная кислота, а также многие другие органические соединения, которые обычно уходят с промывными водами и с отработанным воздухом.

На каждую тонну целевой фракции жирных кислот $C_{10}-C_{20}$ получается до 90 кг побочных продуктов при окислении твердых и до 250 кг при окислении жидких парафинов. В этих побочных продуктах, состоящих в основном (на 75-80%) из низших жирных кислот C_1-C_4 , содержится в зависимости от применяемого парафина и условий проведения процесса 35-40% муравьиной кислоты, 30-35% уксусной и 20-30% пропионовой и масляной кислот. На долю валериановой и капроновой кислот (C_5-C_6) приходится 2-5%.

По данным ЦНИЛХИ, соотношение кислот (C_1-C_4) в кислых стоках на одном из заводов синтетических жирных кислот (Шебекинский комбинат СЖК), работающем на твердых парафинах (имеющих температуру кипения от 320 до 450°C), составляет в среднем: муравьиной кислоты 40%, уксусной кислоты 30, пропионовой 16, масляной 14%.

Концентрация кислот в кислых стоках составляет 8-10% и может быть доведена до 15% и более. Количество кислых стоков составляет 77 м³ на

каждые 100 т переработанного парафина. В этих водах содержится 6–8 т низкомолекулярных кислот C_1-C_4 .

В настоящее время для извлечения этих кислот используют порошок метод (получение уксусно-кальциевой соли), который, однако, не обеспечивает возможности удешевления основного производства. Поэтому было предложено использовать прямые методы – экстракционный и азеотропный.

В экстракционном методе в качестве экстрагента был предложен этилацетат, а в азеотропном методе в качестве антренера – изоамилформиат.

Опыты по экстракции органическими растворителями низкомолекулярных жирных кислот C_1-C_4 из кислых стоков, имеющих общую кислотность 8,3% (в пересчете на уксусную кислоту), показали возможность извлечения кислот до 99% от их содержания в кислых стоках с применением этилацетата в противоточном экстракторе насадочного типа с пульсатором.

Полученная из кислых стоков производства СЖК "черная" кислота по общей кислотности, содержанию летучих кислот и воды близка к аналогичным продуктам, извлекаемым из водных дистиллятов пиролиза древесины, но отличается от них составом кислот.

В результате опытов по ректификации черной кислоты была установлена возможность выделения в концентрированном виде индивидуальных кислот – муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной. Степень концентрирования их в отдельных фракциях составляет от 7,5 до 85%. Все кислоты должны подвергаться дополнительной очистке для доведения их до технической приемлемой чистоты ввиду присутствия смолообразующих веществ (альдегидов, кетонов и пр.).

Было установлено также, что при регенерации этилацетата из эфирокислоты имеет место его переэтерификация в этилформиат при действии муравьиной кислоты, присутствующей в больших количествах. Это усложняет обычную схему экстрагирования.

Экстракция кислот из кислых стоков дает возможность частично очистить воды, удалив летучие кислоты, снизив окисляемость и содержание нелетучего остатка. Однако и после экстракции кислот окисляемость вод все еще остается значительной — 3000 мг O_2 на литр. Это вызывает необходимость в строительстве специальных очистных сооружений, что при порошковом методе совершенно исключено.

В опытах по извлечению низкомолекулярных жирных кислот по азеотропному методу, проводившихся с применением изоамилформиата, были получены хорошие результаты, с таким же приблизительно коэффициентом извлечения, как и при экстрагировании этилацетатом. Используемый в азеотропном методе изоамилформиат (т. кип. $124^{\circ}C$) растворяется в воде лишь на 0,3% (при $20^{\circ}C$), образует с водой при $89,7^{\circ}C$ азеотропную смесь, содержащую 23,5% воды, и является для муравьиной кислоты индифферентным растворителем.

В начале процесса очистки роль антренера может выполнять изоамиловый спирт, который с муравьиной кислотой, находящейся в кислых стоках, постепенно образует изоамилформиат, являющийся стабильным антреном.

Ввиду дефицитности изоамилового спирта предложено [39] в качестве начального антренера использовать не находящие применения сивушные масла гидролизных и сульфитно-спиртовых заводов, в которых изоамиловый спирт является главной составной частью.

Предложено также [40] использовать спиртовые фракции (выкипающие в пределах $115-130^{\circ}$ и $132-146^{\circ}C$), образующиеся в процессе оксосинтеза бутиловых спиртов. Эти спиртовые фракции в процессе очистки образуют с муравьиной кислотой сложные эфиры, которые также могут служить в качестве стабильного антренера взамен изоамилформиата.

Метод азеотропной ректификации позволяет выделить практически все органические соединения. Поэтому

доочистка воды становится значительно более легкой задачей, чем очистка после экстрагирования.

Технико-экономические исследования по оценке различных способов выделения уксусной кислоты и ее гомологов из водных растворов показали, что экстракционный способ будет экономичным при извлечении уксусной кислоты и гомологов из кислых стоков, имеющих кислотность менее 15%, а азеотропный - при кислотности стоков 15% и выше. В последнем случае, кроме того, отпадает необходимость строительства специальных очистных сооружений, ввиду более глубокой очистки вод, чем при экстракционном методе.

Применение прямых методов извлечения уксусной кислоты из кислых стоков заводов СЖК позволит дополнительно получать ежегодно до 25 тыс. т уксусной кислоты и ее ближайших гомологов - муравьиной, пропионовой и масляной кислот.

Глава 4. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Уксусная кислота в виде винного уксуса известна человеку с глубокой древности. Ее производство было тесно связано с производством вин, раньше получали ее исключительно биохимическим окислением жидкостей, содержащих спирт.

Получение уксусной кислоты окислением жидкостей, содержащих спирт, во многих странах сохранилось до последнего времени.

Окисление спирта, происходящее за счет кислорода воздуха, совершается при помощи особых бактерий, называемых уксусными (*Bacterium aceti*, *Mycoderma aceti* и др.). Эти бактерии находятся в воздухе и, попадая в благоприятные условия, очень быстро размножаются, производя работу окисления. Таким образом, они являются передатчиками кислорода из воздуха, необходимого для окисления спирта в уксусную кислоту.

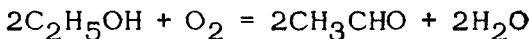
По своему химическому характеру брожение, осуществляемое с помощью бактерий, — каталитический процесс, в котором роль катализатора играет фермент, или фермент. Хотя механизм действия ферментов в настоящее время не установлен, но несомненно, что они действуют как настоящие катализаторы, отличаясь от неорганических катализаторов способностью действовать лишь на одно определенное вещество или

на группу близких по своему строению веществ, совершенно не влияя на остальные. Изучение действия ферментов за последнее время позволило до известной степени управлять процессами брожения, а следовательно, и рационализировать бродильные производства.

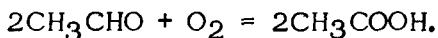
Окислительным ферментом, находящимся в уксусных бактериях является алкогольоксидаза, которая и окисляет при посредстве свободного кислорода спирт в уксусную кислоту. Алкоголоксидаза подобно другим ферментам — сложное органическое вещество, в состав которого входит активный неорганический катализатор, адсорбированный из неорганических питательных веществ.

Для размножения уксусных бактерий необходимы температура 25–35°C и присутствие в спирте азотистых и минеральных питательных веществ. Раствор спирта должен быть слабым (до 10%), в противном случае процесс окисления будет протекать очень медленно или (при 12%) совсем прекратится.

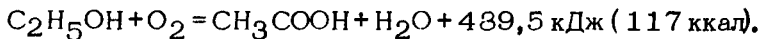
Окисление протекает в две стадии: сначала винный спирт окисляется в ацетальдегид:



а затем последний окисляется в уксусную кислоту



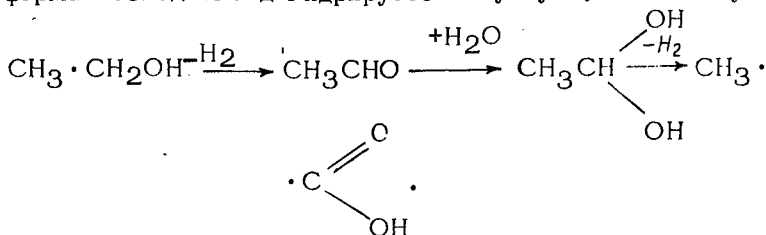
Суммарный процесс можно выразить уравнением



Вопрос о ферментативном превращении винного спирта в уксусную кислоту являлся предметом многочисленных работ.

Академик А.Н.Бах еще в 1897 г. предположил, что при окислении происходит присоединение молекулярного кислорода с образованием перекиси, которая может впоследствии разлагаться и передавать свой кислород другим молекулам. Эта перекисная теория окисления поддерживается многими учеными.

Согласно другой теории (Виланд) спирт под действием образовавшихся из бактерий энзимов сначала дегидрируется в ацетальдегид, а затем гидратная форма последнего дегидрируется в уксусную кислоту:



Отщепляющийся водород окисляется кислородом воздуха в воду. Таким образом, механизм Виланда отличается от окисления в более узком смысле тем, что входящий в молекулу кислород берется не из окислителя, а из воды. Принципиальную возможность такого течения реакции Виланд показал превращением этилового спирта в уксусную кислоту при отсутствии кислорода воздуха т.е. при анаэробном процессе; при этом он употреблял в качестве акцепторов для отщепляющегося водорода хинон или метиленовую синь — вещества, в присутствии которых возможность окисляющего действия атомарного или молекулярного кислорода исключена.

В природе существует множество микроорганизмов, которые в подходящих условиях могут синтезировать различные биологически активные вещества, в том числе многие органические кислоты [41].

В результате микробного обмена веществ можно получить свыше 50 видов органических кислот, из которых наибольший интерес для промышленного производства представляют уксусная, масляная, пропионовая, лимонная, молочная, глюконовая и итаконовая кислоты. Все они находят применение главным образом в пищевой и фармацевтической промышленности. С применением уксусных бактерий, кроме уксусной кислоты, вырабатывается также аскорбиновая кислота — синтетический продукт витамина С.

Для получения уксусной кислоты биохимическим путем в качестве исходного сырья применяют легкие виноградные или фруктово-ягодные вина, а также разбавленный винный спирт. При этом во всех случаях конечным продуктом является винный, или натуральный, уксус, содержащий не более 10% уксусной кислоты.

Производство винного уксуса осуществляется различными способами. Одним из старейших способов получения винного уксуса является орлеанский. Материалом для приготовления уксуса по этому способу служит легкое виноградное вино, содержащее все вещества, необходимые для питания и размножения бактерий.

Уксусное брожение проводят в дубовых бочках большой емкости, имеющих особую форму. В помещении все время поддерживают необходимую температуру и регулируют ее циркуляцией воздуха для того, чтобы ускорить или задержать процесс брожения, смотря по надобности.

Бочки, в которых протекает процесс окисления, имеют отверстия для доступа воздуха, через которые наливают уксус, необходимый для начала окисления, и вино.

Кроме этих бочек (уксусообразователей), устанавливают деревянные чаны для фильтрования вина и готового уксуса. В качестве фильтрующего материала пользуются буковыми стружками, предварительно вымоченными в воде, для удаления из них дубильных веществ, вредных для брожения.

Для начала окисления в бочку приблизительно на $1/5$ ее высоты наливают готовый уксус, в котором содержатся уксусные бактерии. Вино приливают периодически, небольшими порциями, до тех пор, пока бочки не наполнятся. После окисления всего спирта уксус перекачивают в фильтры и операцию начинают снова.

После работ Пастера, исследовавшего уксуснокислое брожение, в орлеанский способ вносились изменения и дополнения. В результате был построен аппарат, позволяющий проводить окисление непрерывно. Этот аппарат состоит из ряда четырехугольных емкостей, расположенных одна над другой, с отверстиями для воздуха и переточными трубами.

Вино с необходимым количеством уксуса (до 25% по объему) поступает в верхнюю емкость, откуда непрерывно стекает через все нижележащие емкости, окисляясь по пути.

Наряду с описанным способом стал применяться другой, ускоренный способ, который из-за большой поверхности соприкосновения спиртовой жидкости с воздухом дает повышенную производительность. Сущность его заключается в том, что спиртовой жидкости дают медленно стекать по колонне, наполненной пористым веществом, противотоком к движению воздуха. Таким образом, при ускоренном (или скором) способе уксусообразователь не заполняют спиртовой жидкостью (или суслом), а лишь орошают ею стружку. Количество подаваемой жидкости рассчитывают так, чтобы процесс окисления полностью заканчивался в нижней части колонны. Исходным материалом для получения уксуса в этом случае служит разбавленный хлебный спирт.

Один из аппаратов такого рода (уксусообразователь) представляет собой слегка коническую (суженную сверху) прочную деревянную колонну диаметром 1,1,5 м и высотой 2-5 м, наполненную стружками. Верхнее и нижнее днища колонны имеют большое число отверстий для прохождения воздуха и жидкости.

Для увеличения притока воздуха в нижней части колонны просверлены под острым углом к горизонту отверстия так, чтобы жидкость не могла через них вытекать наружу.

Для более равномерного распределения поступающей в колонну жидкости верхнее днище имеет большее

число отверстий, чем ниже, но значительно меньшего диаметра.

Иногда вместо одной высокой колонны устанавливают две или три, более низкие, которые работают последовательно.

Несмотря на простоту этого аппарата, регулирование процесса в нем затруднено, что часто ведет к неравномерному распределению спиртовой жидкости или к нарушению оптимальной скорости подачи воздуха. Эти причины либо уменьшают производительность аппарата, либо приводят к большей потере спирта и уксусной кислоты вследствие испарения.

Для лучшей регулировки процесса распределение жидкости в таком аппарате часто производят приспособлением, работающим по принципу сегнерова колеса, а воздух просасывают снизу вверх.

В аппаратах более поздних конструкций поверхность соприкосновения воздуха со спиртовой жидкостью очень велика, так как вместо стружек используют древесные опилки, через которые энергично с помощью вакуума просасывают воздух. Температуру в процессе уксусообразования регулируют. Пары спирта и уксусной кислоты, уносимые из уксусообразователей, улавливают из воздуха в специальных поглотителях. Уксусообразователи в промышленности стали применять не только деревянные, но и керамиковые и железобетонные (с кислотостойкой облицовкой), а также из кислотостойкой стали, снабженные перемещающими устройствами, а процесс стал автоматизированным и непрерывным. При этом предусматривается сохранение культуры бактерий в случае остановки в подаче электроэнергии или перерыве аэрации.

Для ускорения процесса уксусообразования иногда используют ультразвук, благодаря которому происходит одновременно более полное использование кислорода, поступающего в процессе брожения.

Объем уксусообразователей на некоторых заводах достигает 70 м³ и более. При них устанавливают автоматические титраторы или приборы для потен-

циометрического титрования, через которые циркулирует бродильная жидкость [42].

В последние годы осуществляется также метод производства спиртового уксуса так называемым глубинным брожением (с погруженной культурой), когда воздух или кислород подается на всю глубину уксусообразователя.

С применением этого метода производительность уксусообразователя (по 6%-ному уксусу) повышается почти в два раза. Уксусообразователь можно пускать в ход даже на короткий промежуток времени, так как его пуск не требует большого количества исходного уксуса (сусла), что обеспечивает возможность более легкого регулирования процесса. Для брожения применяют сусло, содержащее 10% спирта и 1% уксусной кислоты. Продолжительность цикла составляет 40–48 ч. Готовый уксус содержит более 10% уксусной кислоты и 0,2–0,4% спирта.

Метод глубинного брожения на 10% экономичнее способа получения уксуса в обычных уксусообразователях.

В литературе описаны внешний вид и устройство уксусообразователя (ацетатора), применяемые для брожения микроорганизмы, процесс глубинного брожения и дан технико-экономический расчет производства.

Биологические особенности процесса

Кроме усовершенствования аппаратуры улучшилась также биологическая сторона процесса. Так, например, стали пользоваться специально приготовленными чистыми культурами уксусных бактерий. При этом не только ускорился процесс окисления, но и улучшилось качество уксуса.

Обычно заводы работают по ускоренному способу на смешанных (случайных) культурах бактерий. При этом наряду с полезными бактериями в культурах встречаются виды, мало пригодные для уксусного производства.

Культуры уксусных бактерий должны удовлетворять следующим требованиям: должны хорошо окислять спирт и в минимальной степени окислять образующуюся уксусную кислоту; должны давать уксус хорошего качества; первоначальные свойства культуры должны сохраняться как можно дольше.

Для получения уксуса по орлеанскому способу часто применяют культуры с прочными и упругими пленками, в то время как для ускоренного способа лучше подходят уксусные бактерии, образующие тонкую и рыхлую пленку.

Наиболее ценными бактериями, которые используют современные уксусные заводы, работающие по ускоренному способу, являются *B. Curvum* и *B. Schützenbachi*. Эти бактерии, очищенные от посторонних бактериальных примесей, дают наиболее высокую кислотность уксуса.

На уксусных заводах, работающих по ускоренному способу, культуру вносят в уксусообразователь при его пуске, и она работает в нем несколько лет (20-40). Поэтому очень важно с самого начала дать уксусообразователь проверенную, работоспособную, устойчивую и дающую хороший продукт культуру.

Состав сусла при непрерывном способе производства не может быть произвольным. Как правило, кислотность сусла должна быть больше процентного содержания в нем спирта. Практикой установлено, что для достижения наибольшей производительности кислотность сусла должна быть 6-7%, а содержание спирта соответственно 4-3%, т.е. чтобы сумма процентного содержания кислоты и спирта равнялась приблизительно 10%.

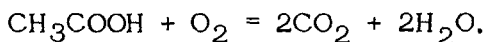
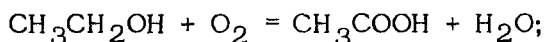
При низких концентрациях уксус, выпускаемый из уксусообразователя, должен еще содержать некоторое количество спирта (0,2-0,5%), так как при полном отсутствии спирта появляются вредные бактерии, которые производят дальнейшее окисление уксусной кислоты. Начинается так называемое переокисление, т.е. разложение уксусной кислоты до CO_2 и H_2O , проис-

ходит процесс, который может привести к исчезновению из среды как спирта, так и уксусной кислоты.

При кислотности уксуса выше 7% опасность перекисления отпадает, так как при такой кислотности уксусная кислота сама является сильным антисептиком, убивающим вредные бактерии.

Механизм процесса перекисления не выяснен. Предполагается, что перекисление начинается под влиянием того же фермента — алкогольоксидазы. Однако при большом доступе кислорода появляется новый фермент, называемый пероксидазой, который проводит процесс дальнейшего окисления значительно легче и быстрее. Таким образом, бактерии переходят от легкоокисляемого ими спирта к окислению метильной группы уксусной кислоты.

Процесс перекисления, приводящий к исчезновению спирта и кислоты, протекает по уравнениям:



Интересно отметить, что пероксидаза и некоторые другие важные для жизнедеятельности ферменты, участвующие в кислородном обмене, способны функционировать не только в сильноразбавленных средах, но и в концентрированных жидкостях, в частности в безводной уксусной кислоте, а также в муравьиной [43].

Нежелательными спутниками уксусного производства являются так называемые уксусные угри (*Anguillula aceti*), которые иногда развиваются в уксусообразователях в больших количествах, особенно при слабокислом уксусе. Эти мелкие (длиной 1–2 мм) организмы при плохой фильтрации могут попадать в готовый продукт. Они безвредны для человека, но вызывают у потребителя естественное отвращение к продукту.

Чтобы избежать образования посторонних микроорганизмов и уксусных угрей, проводят предварительную пастеризацию уксуса, которым пропитывают стружку, а также стерилизацию аппарата.

При стерилизации аппарат промывают горячей водой, загружают в него сухую стружку и затем вместе со стружкой пропаривают острым паром. Пастеризацию уксуса производят нагреванием до 70°C в течение 30 мин. Пастеризованный уксус заливают в аппарат до тех пор, пока содержание уксусной кислоты в уксусе-сырце (в сливе) не достигнет 7–7,5%. После этого в уксусообразователи вносят чистую культуру уксусных бактерий. Часто для уничтожения угрей добавляют к полученному уксусу 1–2% поваренной соли. Такая концентрация соли уже по истечении 1–2 суток оказывается смертельной для угрей. После этого уксус отфильтровывают для задерживания мертвых угрей.

Технологическому процессу уксусные угри большого вреда не приносят и не оказывают заметного влияния на баланс веществ, несмотря на то, что они питаются уксусными бактериями и ассимилируют спирт и уксусную кислоту.

Внесение в затор¹ питательных веществ для бактерий повышает производительность уксусообразователя, так как эти вещества усиливают жизнедеятельность бактерий и их размножение.

Выбор минеральных солей для питания бактерий зависит от содержания примесей в воде, применяемой в производстве уксуса. Обычно в затор добавляют азотистые вещества и калийные соли, которых недостает в воде, идущей в производство. Такими добавками являются фосфаты аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфаты калия (K_2HPO_4 или KH_2PO_4). Для облегчения усвоения бактериями минеральных солей в затор вносят также углеводы, обычно в виде глюкозы. Для нормального

¹ Затором, или заправой, называется спиртовая жидкость, приготовленная для бродильного процесса. Жидкость, находящаяся в процессе, обычно называется суслом.

промышленного уксусного брожения и максимального выхода продукта на 1 л безводного спирта добавляют 7 г глюкозы, 1,25 г дифосфата аммония, 0,5 г дифосфата калия и 0,2 г сульфата магния.

Технологическая схема производства натурального уксуса

В Советском Союзе большинство уксусных заводов применяют ускоренный способ производства уксуса из спирта-сырца. Не всякий спирт-сырец используется в уксусном производстве. Высшие спирты, входящие в состав сивушного масла, действуют на бактерии угнетающим образом. Присутствие их в сыром спирте в количестве, превышающем нормальное содержание, приводит к резкому расстройству производственного процесса. Поэтому не допускают спирт-сырец, смешанный с хвостовыми погонями, полученными при ректификации сырого спирта. В отличие от этого спирт-сырец, укрепленный прибавлением к нему головных фракций, выделяемых при ректификации спирта и содержащих эфиры и альдегиды, оказывается вполне приемлемым для уксусного производства. Сульфитный и гидролизный спирты употребляют только в том случае, если они свободны от метилового спирта и кротонового альдегида. Последний образуется из ацетальдегида при нейтрализации спиртовых растворов едким натром.

На рис. 22 показана технологическая схема производства натурального уксуса на одном из уксусных заводов.

Спирт поступает в сборник 1, где его разбавляют водой и денатурируют уксусом с таким расчетом, чтобы содержание спирта составило 9%, а уксусной кислоты 1%. В баке 2 к полученному в сборнике 1 затору прибавляют дополнительное количество уксуса, а также питательные вещества для лучшего развития уксусных бактерий. Полученное таким образом сусло перекачивают в напорный бак 4. Из напорного бака

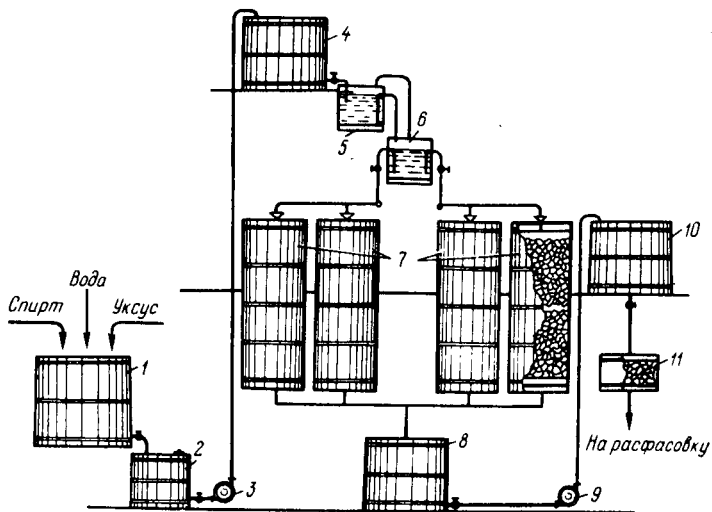


Рис. 22. Технологическая схема производства натурального уксуса из винного спирта ускоренным способом:

1 - сборник разбавленного спирта; 2 - бак промежуточный; 3 - центробежный насос; 4 - напорный бак; 5 - бачок-дозировщик; 6 - распределительный бачок; 7 - уксусообразователь; 8 - сборник для уксуса; 9 - центробежный насос; 10 - напорный бак; 11 - фильтр

сусло поступает через бачки-дозировщики 5 и распределительные бачки 6, каждый из которых обслуживает отдельную секцию уксусообразователей (маточников) 7.

Когда в распределительном бачке жидкость достигает уровня сифонной трубки, она быстро стекает в маточники, опорожняя бачок. После этого наступает вновь перерыв, необходимый для того, чтобы бачок наполнился вновь, и тогда стекание жидкости в маточники повторяется. Маточники представляют собой дубовые цилиндрические чаны высотой 3 м и диамет-

ром 1 м, в которых на высоте 150 мм и 1200 мм от дна укреплены два деревянных круга (ложных дна) с большим числом мелких отверстий. На эти круги укладывают свернутые в трубки буковые стружки. Вес стружек в сухом виде около 300 кг. Они занимают объем около 2 м³. Для облегчения доступа воздуха в маточники в стенках их имеется два ряда отверстий.

Сусло поступает в маточник через воронку, из которой оно поступает в распределительное устройство, действующее по принципу сегнерова колеса.

Суточная производительность каждого уксусообразователя 26–30 л уксуса крепостью 9,2–9,5%, что соответствует 2,4–2,8 кг 100%-ной уксусной кислоты. Количество сусла, подаваемого в один аппарат в сутки, составляет 80–90 л при содержании 7% кислоты и 3% спирта. Таким образом, чтобы получить из каждого аппарата в среднем 28 литров уксуса, необходимо пропустить около 85 литров сусла последовательно через группу из трех аппаратов (85:28).

Из маточников готовый уксус стекает по трубам в сборник 8, откуда он перекачивается центробежным насосом 9 в разливочное отделение в напорный бак 10. Из бака уксус самотеком поступает через фильтры 11 на расфасовку, производимую с помощью разливочных аппаратов (на схеме не показаны).

Перед фильтрацией в уксус с целью его осветления добавляют адсорбент. Одним из лучших адсорбентов является бентонит. Осветление бентонитом достигается быстро при сравнительно небольшом его расходе, что способствует меньшим потерям уксуса с осадками.

Бентонит представляет собой разновидность глины вулканического происхождения, обладающей сорбирующими (осветляющими и отбеливающими), а также тиксотропными¹ свойствами.

¹ Тиксотропия – свойство увлажненной массы разжижаться при механическом воздействии. Другими словами – это свойство геля при механическом воздействии легко превращаться в золь, который затем постепенно вновь переходит в гель, т.е. уплотняется.

При наличии устойчивой мути применяют желатин, активный уголь, танин. При осветлении желатином на 100 л уксуса берут 20 г желатина, предварительно растворив его в теплом уксусе. Обработанный указанными средствами уксус отстаивают, а затем фильтруют.

Предложен ферментный препарат пектоцинерин [44]. Применение этого препарата позволяет улучшить букет, цвет, вкус и прозрачность вина и винного уксуса. Пектоцинерин осаждает белок и пектин, что очень важно, так как белок вызывает помутнение готового продукта, а пектин затрудняет его осветление и фильтрацию.

Для улучшения качества уксуса (для его осветления и для сохранения его вкусовых качеств) рекомендуют использовать ультразвук, создающий ультразвуковую вибрацию. Для этого уксус несколько раз пропускают через специальный бак, соединенный с ультразвуковым генератором. С той же целью предлагают использовать магнитные поля.

С целью уничтожения вредных микроорганизмов и улучшения качества готового продукта ученые Института прикладной физики Академии наук Молдавской ССР недавно разработали новый способ стерилизации жидкостей. Они предложили использовать электрическое поле и на этой основе создали электрические стерилизаторы, в которых вредные микроорганизмы уничтожаются в текущей жидкости без изменения ее вкусовых качеств. Подобные установки уже используются в пищевой и микробиологической промышленности и в частности в производстве биохимического уксуса.

Для предотвращения или задержки развития слизеобразующих микроорганизмов готовый уксус насыщают углекислым газом [45].

В уксусном производстве потери достигают 20-25% от теоретических выходов. Большая часть потерь бывает из-за неплотности в аппаратах, а также испарения через пористые стенки деревянных аппаратов и

емкостей. Большое количество спирта и кислоты теряется с отходящими газами.

На современных заводах, оборудованных конденсационными установками для улавливания уксусной кислоты и спирта из отходящих газов, потери составляют 10–15% и снижаются еще больше, если для окисления применяют воздух, обогащенный кислородом или чистый кислород. Концентрированную уксусную кислоту получают вымораживанием винного уксуса, что сохраняет его вкусовые качества. Вымораживанием в несколько приемов можно добиться получения довольно крепкой уксусной кислоты, которую иногда подвергают дополнительному концентрированию в ректификационных колоннах. Однако в последнем случае вкусовые качества пищевого продукта значительно снижаются.

В некоторых случаях, например, при получении уксуса из отходов, содержащих сахар или крахмал (например, из мелассы – отхода свеклосахарного производства), уксусную кислоту экстрагируют этилацетатом, как это осуществляют при переработке древесного уксуса, т.е. обесспиртованной жижки.

Главными недостатками производства уксусной кислоты брожением являются следующие: затрата ценного пищевого сырья (спирт, вино), медленность процесса, малая производительность единицы объема аппарата, невозможность непосредственного получения концентрированной уксусной кислоты.

С момента, когда возник путь получения концентрированной уксусной кислоты при сухой перегонке древесины, биохимические методы быстро потеряли свое значение, и в настоящее время их используют лишь для производства столового уксуса, называемого натуральным.

Натуральный уксус в отличие от уксуса, приготовленного из чистой уксусной кислоты, ценится тем, что он имеет приятный запах и вкус благодаря наличию в нем различных естественных примесей. Лучшим натуральным уксусом является уксус, приготовленный из виноградных или фруктово-ягодных вин. Эти сорта на-

турального уксуса отличаются особым "букетом" и ценятся очень высоко.

В их состав всегда входит витамин B_{12} ; синтезируемый почти исключительно из микроорганизмов [41]. Он является незаменимым фактором здоровья, принимающим участие в обмене основных питательных веществ в организме человека. В состав винного уксуса входят и другие водорастворимые витамины группы В.

Специфический аромат, свойственный винному уксусу, обусловлен компонентами исходного вина и образовавшимися сложными эфирами.

В образовании букета главную роль играют не легколетучие вещества, а наоборот, высококипящие. К таким веществам (по данным Института биохимии им. А.Н. Баха АН СССР) относятся в первую очередь высококипящие эфиры и терпеноиды. Легколетучие эфиры и высшие спирты, напротив, ухудшают качество продукта [46].

В Советском Союзе уксус, поступающий в торговую сеть, содержит 6–8% уксусной кислоты. При этом различаются сорта уксуса: виноградный, плодово-ягодный, спиртовой, солодовый. Спиртовой уксус, а также уксус, приготовленный из концентрированной пищевой уксусной кислоты, иногда настаивают на травах (сельдерее, эстрагоне, базилике, укропе и др.) и тогда получают так называемый ароматизированный столовый уксус, используемый главным образом в пищевой промышленности.

К уксусу, приготовленному из концентрированной уксусной кислоты, иногда добавляют 0,2–0,4% пищевого винного спирта, который также придает аромат вследствие образования следов сложных эфиров.

Физико-химические характеристики многих торговых продуктов натурального уксуса приведены в работе [47].

В литературе приведены общие сведения о развитии технологии производства уксуса со времени Пастера до наших дней. Рассмотрены основные факторы, влия-

ющие на качество уксуса и экономику его производства [48].

Список литературы

1. Пат. 3673 Япония, 1963 (РЖХим., 1965, № 2, 2Н451).
2. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л., "Химия", 1971.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. М., "Химия", 1971.
4. Palmer M. H. Chem. and Ind., 1963, N 15, p. 589-594 (РЖХим., 1965, № 6, 6Б34).
5. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. - В кн.: Вопросы современной химии. Л., "Химия", 1976.
6. Химия и технология соединений фтора. Вып. ХУП. М., "Химия", 1968.
7. Кромина Л.В., Тищенко Д.В. - Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1965, № 7, с. 11.
8. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В. Б. Азеотропные смеси (справочник). Л., "Химия", 1971.
9. Колчин И.К. Химическая промышленность, 1973, № 11, с. 15-21.
10. Технология и оборудование лесохимических производств. М., "Лесная промышленность", 1969. Авт.: Л.В. Гордон, В.В. Фефилов, С.О. Скворцов, Г.Д. Атаманчуков.
11. Фиошин М.Я., Томилов А.П. - Химическая промышленность, 1967, № 4, с. 243-252.
12. Весельчакова Т.Л., Преображенский В. А. - Химическая промышленность, 1970, № 4, с. 243-250.
13. Шабуров М.А., Чашин А.М. Производство уксусной кислоты на лесохимических предприятиях. М., ВНИПИЭИлеспром, 1972.
14. Козлов А.И., Горшков И.И. - Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1966, № 6, 28-29.
15. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1963, № 2, с. 10-12. Авт.: А.М. Чашин, Н.М. Лебедева, М.С. Периных, А.И. Варламова.

16. Шабуров М.А., Пилипенко И.И., Канышева А.М. – Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1976, № 1, с. 12.

17. Шабуров М.А., Пилипенко И.И., Чашин А.М. – Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1976, № 3, с. 11.

18. Фролов Г.М. Уксусная кислота, ее производство и ректификация. М., Гослесбумиздат, 1963.

19. Гедель А.И., Баганич Ю.Ю. – Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1966, № 8, с. 26–27.

20. Пат. 3008984 [США], 1961 (РЖХим., 1963, с. 492–493).

21. Гидролизная и лесохимическая промышленность (хроника), 1969, № 6, с. 31.

22. Ильичева С. – Наука и жизнь. 1977, № 4 и 9, с. 123 и 68–70.

23. Мельник Н.А. – Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1969, № 6, с. 26–27.

24. Voss W. Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden, 1968, 17, 5, p. 1405–1413; Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1969, № 6.

25. Toshikatsu Hasegawa. Chemical Abstracts 1963, 58, № 7, p. 7025; Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1963, № 5.

26. Пат. 23999 [Япония], 1963 (РЖХим., 1966, № 8, 8П20П).

27. Pulp and Paper (1974), № 9 (Химия и жизнь, 1975, № 8, с. 23).

28. Попандопуло М.К. – Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1965, № 6, с. 19–20.

29. Пат. 1082603–61 [ФРГ] (РЖХим., 1962, № 9, реф. 9К81).

30. Гецель А.И., Баганич Ю.Ю. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 8, с. 26–27 [1966].

31. Фиошин М.Я. Химическая промышленность, 1971, № 4, с. 250–256.

32. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1964, № 4. Авт.: И.Н. Ципарис, А.М. Джекчиорус, В.Г. Капитальный, А.Н. Рыбников.
33. Воронков М., Трофимов Б. - Наука и жизнь, 1977, № 9, с. 115.
34. Дорфман Я.А., Сокольский Д.В. ДАН СССР, 1966, 167, 102.
35. Химическая промышленность, 1964, № 4, 265. Авт.: Горин Ю.А., Троицкий А.Н., Терешенко Л.М., Шатова М.М.
36. Полянский Н. Наука и жизнь, 1975, № 7, с. 32.
37. Сердюк А.В., Пахомова Л.С., Духан Л. А. - Химическая промышленность, 1973, № 9, с. 12-14.
38. Брюховецкий В.А., Левуш С.С., Шевчук В.У. - Химическая промышленность, 1975, № 11, с. 19-21.
39. Лебедева Н.М. Сборник трудов ЦНИЛХИ. Вып. 17, 1966, с. 74-90.
40. Лебедева Н.М., Периных М.С. - Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1967, № 2.
41. Свештаров Г. - Огни Болгарии, 1976, № 6 (270), с. 22-23.
42. Пат. 6578 [Япония], 1963 (РЖХим., 1965, № 1).
43. Наука и жизнь, БИНТИ, Жизнь без воды. 1969, № 8, с. 103.
44. Наука и жизнь, 1972, № 10, с. 59 (БИНТИ).
45. Пат. 97752 [Дания], 1964 (РЖХим., 1965, № 7, 7P201).
46. Химия и жизнь, 1975, № 9, с. 57.
47. Indian Food Packer, 1964, 18, № 2, 4-7, p. 15-19 (РЖХим., 1965, № 5, 5P299).
48. Marcos Tomas. "Agricultura" (ESP.), 1962, 31, № 361, 275-278 (РЖХим., 1963, № 5, 5P214).

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. <u>Свойства уксусной кислоты</u>	
Физические свойства уксусной кислоты	5
Химические свойства уксусной кислоты	22
Свойства ближайших гомологов уксусной кислоты	57
Глава 2. <u>Лесохимические методы получения уксусной кислоты</u>	
Характеристика исходного первичного продукта (жизки)	85
Извлечение уксусной кислоты из жизни экстрагированием	89
Переработка черной кислоты с выделением технической уксусной кислоты	104
Извлечение уксусной кислоты из жизни азеотропным методом	113
Получение уксусной кислоты при гидролизе древесины	118
Производство уксусной кислоты из древесноуксусного порошка	123
Ректификация и очистка сырой и технической уксусной кислоты	140
Устройство и работа ректификационных аппаратов	140
Химическая очистка уксусной кислоты	152

Глава 3. Синтетические методы получения уксусной кислоты

Синтез уксусной кислоты из ацетиленов	162
Производство ацетальдегида из ацетиленов . . .	164
Производство уксусной кислоты из ацетальдегида	188
Синтез уксусной кислоты из этиленов	197
Синтез через этиловый спирт	198
Синтез уксусной кислоты через ацетальдегид (прямым окислением этиленов)	204
Синтез уксусной кислоты из пропиленов (совместно с уксусным ангидридом)	206
Получение уксусной кислоты при окислении пропана, бутана и гомологов С ₅ -С ₇	210
Получение уксусной кислоты при окислении высших парафинов	214

Глава 4. Биохимические методы получения уксусной кислоты

Способы получения натурального уксуса	221
Биологические особенности процесса	224
Технологическая схема производства натурального уксуса	228
Список литературы	234

Фролов Геннадий Матвеевич
Шабуров Михаил Алексеевич

ПРОИЗВОДСТВО УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Редактор' издательства Н.Р. Казарина
Художественный редактор В.Н. Тикун о в
Технический редактор Г.П. В и с и л ь е в а

Обложка художника В.Д. Петух о в а
Корректор В.И. Смирн о в а

ИБ № 470

Сдано в набор 13.02.78. Подписано в печать
3.02.78. Т-03082. Формат 84x108/32.
Бумага типографская № 2 Усл.печ.л. 12,6.Зак.716
Уч.-изд. л. 10,99. Тираж 1100 экз. Цена 40 коп.

Издательство "Лесная промышленность",
101000 Москва, ул. Кирова, 40а

Тульская типография Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Тула, пр. Ленина, 109

НОВЫЕ КНИГИ

Издательство "Лесная промышленность" в 1979 г. выпустит следующие книги:

1. Технология и оборудование лесохимических производств: Учебник для техникумов / Гордон Л.В., Фефилов В.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. - 4-е изд., перераб. - 20 л., ил. - В пер.: 95 к.

Настоящее издание учебника отражает изменения, происшедшие в технологии, оборудовании, ассортименте продукции лесохимических производств. Даны усовершенствования, внесенные в технологию сушки и пиролиза древесины, более совершенные методы ректификации таллового масла, отмечено расширение сферы использования древесного угля. Описан ряд вновь организованных лесохимических производств. 3-е издание вышло в 1969 г.

Учебник предназначен для учащихся техникумов.

2. Бронзов О.В. Древесный уголь. - 6 л. - 30 к.

В книге описаны основные направления совершенствования технологии получения угля; состав, физические, химические и механические свойства древесного угля; области его применения. Обобщены результаты труда ряда исследовательских учреждений и предприятий лесохимической промышленности, Большое внимание уделено активированным углям как важному продукту в народном хозяйстве.

Рассчитана на инженерно-технических работников лесохимической и других отраслей промышленности, употребляющих древесный уголь, а также на научных работников этих отраслей.

Книги после выхода в свет можно приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих лесотехническую литературу. Заявки можно направить в один из следующих магазинов, имеющих отдел "Книга-почтой": 109428, Москва, ул. Михайлова, 28/7, магазин № 125; 193224, Ленинград, ул. Народная, 16, магазин № 93 "Прометей".